ORSAY
Série A. N°
N° D'ordre :
1010

T H E S E

présentée

à l'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

pour obtenir

le grade de Docteur-Es-Sciences Physiques

par

Jean-Jacques CHARLOT

Propriétés du Silicium dopé au Platine

Soutenue le 25/01/73

devant la Commission d'examen

MM.	P. GRIVET	Président
	F. BERTEIN)	
	G. DUMAS)	Examinateurs
	Y. PICHOFF)	

T H E S E

présentée

à l'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

pour obtenir

le grade de Docteur-Es-Sciences Physiques

par

Jean-Jacques CHARLOT

Propriétés du Silicium dopé au Platine

Soutenue le

devant la Commission d'examen

MM.	P. GRIVET		Président
	F. BERTEIN	)	
	G. DUMAS	)	Examinateurs
	Y. PICHOFF	)	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Qu'il me soit permis de remercier,

Monsieur le Professeur P. Grivet, Directeur de l'Institut d'Electronique Fondamentale qui m'a accueilli dans son Laboratoire.

Monsieur le Professeur F. Bertein pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Monsieur G. Dumas, Directeur Général de la SSC (Silec Semiconducteurs) pour avoir mis à ma disposition le support technique important de ses services de diffusion et de montage de la SSC à Villejuif.

Monsieur Y. Pichoff, Chef du Service Electronique du Centre d'Etude CEA-DAM de Bruyères-le-Châtel, qui a bien voulu patronner ma thèse.

Les différents services des Laboratoires chez qui j'ai pu trouver conseils techniques et assistance, en particulier :

- *au Centre d'Etude de Chimie Métallurgique du CNRS à Vitry-sur-Seine, MM. Albert, Deschamps et Fédorof.*
- *au Centre CGE de Marcoussis, MM. Pestie, Amouroux et Nguyen.*
- *au Laboratoire de Spectrométrie de Masse de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, M. Chaumont.*

Le Personnel de l'Institut d'Electronique Fondamentale.

Je tiens tout spécialement à exprimer ma plus profonde reconnaissance à M. A. Vapaille pour ses si précieux conseils, sa continuelle disponibilité et son soutien sans relâche.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548021_0001

S O M M A I R E

Propriétés du Silicium dopé au Platine

page

Introduction 1

Chapitre 1 : Analyse des travaux antérieurs 3

1.1 - Matériau homogéne 3
1.2 - Dispositifs 4
1.3 - Propriétés de Diffusion 5
1.4 - Conclusions 5

Chapitre 2 : Effet des niveaux profonds sur les propriétés électriques du matériau homogéne et de la jonction P-N 6

2.1 - Niveaux d'énergie introduits par une impureté dans la bande interdite du semiconducteur 6
2.2.- Effets des niveaux extrinsèques sur les propriétés électriques du semiconducteur 8
2.3 - Effet de compensation des niveaux profonds 9
2.4 Détermination de la nature de la position et de la densité des niveaux profonds par mesure de la concentration des porteurs libres à l'équilibre thermique 11
2.5 - Effet des niveaux profonds sur la durée de vie des porteurs en excès 13
2.6 - Effet des niveaux profonds sur la capacité d'une jonction polarisée en inverse 17
2.7 - Effet des niveaux profonds sur le courant inverse d'une jonction 20
2.7.1 - Courant d'obscurité 20
2.7.2 - Photocourant 22

Chapitre 3 : Propriétés de diffusion du platine dans le silicium

3.1 - Dépôt du platine sur les tranches 25
3.2 - Diffusion 26
3.3 - Dosage radiochimique par diffusion de platine marqué 26

3.3.1 - Activation du platine 26
3.3.2 - Préparation du bain de dépôt 28
3.3.3 - Témoins et Comptages 28
3.3.4 - Attaques chimiques 29
3.3.5 - Détermination de la concentration en platine 29

3.4 - Dosage radiochimique par activation des tranches après diffusion du platine 31
3.4.1 - Activation des tranches 31
3.4.2 - Exploitation des données du comptage 32

3.5 - Résultats 33
3.5.1 - 1ère série d'expériences 33
1 - Diffusions 1100°C/1 heure 33
2 - Diffusions 880°C/55 heures 34

3.5.2 - 2ème série d'expériences 34
1 - Diffusions à 900°C 34
2 - Diffusions à 1100 et 1200°C 35

3.5.3 - 3ème série d'expériences 35
1 - Résultats obtenus avec les tranches 35
2 - Echantillons étudiés en effet Hall 36

3.6. - Discussion des Résultats expérimentaux 36
3.6.1 - Modèle de Diffusion interstitiel-substitutionnel 36
3.6.2 - Interprétation des résultats expérimentaux au moyen du modèle interstitiel-substitutionnel 39

3.7 - Conclusion 42

Chapitre 4 : Effet du platine sur la concentration des porteurs libres d'un cristal de silicium 43

4.1 - Principe de la mesure 43
4.2 - Préparation des échantillons 44
4.3 - Dispositif expérimental 46
4.4 - Méthode de mesure et exploitation des résultats 46
4.5 - Analyse des graphes n(1/T) ou p (1/T) 47
4.6 - Analyse des graphes $E_F(T)$ 50
4.7 - Résolution graphique de l'équation de neutralité (Diagramme de Schockley) 51
4.8 - Méthode de résolution numérique 53

Chapitre 5 : Capacités et courants inverses des jonctions au silicium dopées au platine 56

5.1 - Elaboration des diodes dopées au platine 56
5.1.1 - Diodes à barrière de surface 57
5.1.2 - Diodes implantées 57
5.2 - Dispositif expérimental 59
5.3 - Etat de charge du platine dans la ZCE d'une jonction 59
5.4 - Concentration du platine dans la ZCE d'une jonction 61
5.4.1 - Méthode de mesure 61
5.4.2 - Résultats obtenus sur des diodes à concentration de platine uniforme 61
5.4.3 - Résultats obtenus sur des diodes à concentration de platine non homogène 62
5.5. - Coefficient de réémission thermique 64
5.5.1 - Méthode de mesure 65
5.5.2 - Résultats 66
5.6 - Section efficace de capture 67
5.6.1 - Méthode de mesure 67
5.6.2 - Exploitation des résultats et résultats 69
5.7 - Position des niveaux 72
5.7.1 - Méthode de mesure
5.7.2 - Résultats

Chapitre 6 : Temps de recouvrement de diodes dopées au platine 75

6.1 - Détermination du temps de recouvrement t_{rr} 75
6.2 - Simulation du comportement d'une diode en transitoire 78
6.2.1 - Principe du calcul 78
6.2.2. - Hypothèses 79
6.2.3 - Caractérisation de l'état de la diode 79
6.2.4 - Evolution entre t et t + dt 79
6.2.5 Calcul de l'état initial 82
6.2.6 - Etablissement du régime de polarisation directe 82
6.2.7 - Passage direct inverse 82
6.3 - Résultats du calcul numérique 83

6.4 - Mesure du τ_{rr} de diodes dopées au platine 84

6.5 - Conclusion 86

Conclusion 87

Annexe 1

Annexe 2

Annexe 3

PROPRIETES DU SILICIUM DOPE AU PLATINE

INTRODUCTION

Le contrôle de la durée de vie des porteurs en excès dans les dispositifs semiconducteurs est d'une grande importance technologique. En particulier dans la fabrication des diodes, des transistors et des thyristors rapides on cherche à réduire cette durée de vie afin de diminuer les temps de recouvrement en inverse. Un moyen communément employé à cet effet consiste à diffuser dans le dispositif une impureté métallique. L'impureté la plus fréquemment employée est l'or. C'est la raison pour laquelle un grand nombre de travaux ont été consacrés au silicium dopé à l'or. On connaît bien actuellement la nature et la position des niveaux introduits par l'or dans la bande interdite ainsi que les coefficients de capture de ces niveaux pour les deux types de porteurs (Bullis 1966, Sah et col. 1970). Par contre les mécanismes de diffusion de l'or dans le silicium font encore l'objet de controverse (Lambert 1971). Malgré les nombreuses études qui ont été faites sur ce sujet, il est encore difficile de savoir où vont se loger les atomes d'or dans un dispositif. Leur localisation dépend grandement de la présence de lacunes (ou de dislocations agissant comme sources de lacunes) dans telle zone du dispositif, de sorte que la concentration en or est très inhomogène et risque d'être peu reproductible.

Plusieurs essais (Binet 1968, Pestie et col. 1971) ont été faits pour substituer le platine à l'or dans la technologie de fabrication des dispositifs. Les motifs de cette préférence ont été divers : moindre fuite inverse des diodes rapides dopées au platine (Binet) ou possibilité d'utiliser le siliciure de platine comme source solide de diffusion (Pestie). L'emploi du platine se heurte toutefois à l'ignorance à peu près complète de ses priorités de diffusion et à une mauvaise connaissance de la position et de la nature des niveaux introduits par cette impureté dans la bande interdite du silicium. Le but de cette étude est d'apporter quelques précisions dans ces domaines.

Le plan de l'exposé est le suivant :

Dans le premier chapitre nous faisons un bref rappel des travaux publiés par d'autres chercheurs et consacrés au silicium dopé au platine.

Dans le deuxième chapitre nous introduisons quelques notions fondamentales concernant l'effet des impuretés introduisant des niveaux profonds sur les propriétés électriques du matériau homogène et de la jonction P-N.

Le troisième chapitre décrit l'étude que nous avons faite des propriétés de diffusion du platine dans le silicium. Pour cette étude nous avons mis au point deux procédés de dosage radiochimique du platine et nous avons déterminé les profils de concentration du platine dans une tranche homogène pour différentes températures et durées de diffusion typiques. Une interprétation des résultats obtenus au moyen du modèle de diffusion interstitiel-substitutionnel est donnée.

Dans le quatrième chapitre nous étudions l'effet du platine sur la conductivité du matériau homogène. Par des mesures d'effet Hall effectuées sur un grand nombre d'échantillons ayant des rapports de compensation très différents, nous déterminons la position et la nature des niveaux introduits par le platine.

Le cinquième chapitre décrit les mesures de capacité de jonction polarisée en inverse et de photocourant effectuées sur des jonctions P^+N ou N^+P dopées au platine. Ces mesures nous ont permis de doser le platine dans la zone de charge d'espace, de déterminer les vitesses de réémission thermique ainsi que les coefficients de capture des niveaux du platine et de confirmer la position de ces niveaux.

Dans le sixième chapitre nous étudions l'effet du platine sur le temps de recouvrement d'une diode. Pour interpréter cet effet nous avons mis au point un programme de calcul permettant de simuler l'évolution au cours du temps de la diode commutée du direct en inverse. Les résultats théoriques sont confrontés avec des mesures des temps de recouvrement effectuées sur des diodes dopées au platine.

Chapitre I

ANALYSE DES TRAVAUX ANTERIEURS

Peu de travaux ont été jusqu'à présent consacrés au silicium dopé au platine. Les travaux concernant le matériau uniformément dopé ont porté sur la nature et la position des niveaux du platine, déduites généralement de mesure de conductivité et de photoconductivité. Les résultats sont dispersés et souvent contradictoires. Les travaux relatifs aux dispositifs s'intéressent aux effets du platine sur les caractéristiques courant-tension et sur les temps de commutation. Nous n'avons pas trouvé d'articles consacrés aux propriétés de diffusion du platine proprement dites, mais seulement un article décrivant la formation de boucles de dislocation au cours de la diffusion du platine.

Nous allons présenter brièvement ces différents travaux.

I.1. MATERIAU HOMOGENE

R.O. Carlson (1957) . Dans un rapport non publié, Carlson attribue au platine deux niveaux dans la demi-bande inférieure l'un en $E_v + 0,34$ eV l'autre en $E_v + 0,45$ eV.

H.H. Woodbury et G.W. Ludwig (1962) ont étudié le platine dans le silicium par résonance paramagnétique électronique à 20°K . Ils n'ont observé des spectres que pour des échantillons de type N initial. L'analyse des spectres conduit à distinguer deux types de centres:

- des centres Pt(I) très abondants et auxquels les auteurs attribuent le niveau $E_v + 0,34$ ev trouvé par Carlson. Ces centres accepteurs, agissant comme pièges à trous, seraient dûs au platine substitutionnel, leurs concentrations seraient de l'ordre de 1 à 4.10^{16} cm^{-3} pour une diffusion à 1300°C.

- des centres Pt(II) dûs à une association supposée du platine avec l'oxygène à laquelle les auteurs attribuent le niveau $E_v + 0,45$ ev trouvé par Carlson.

Yu A. Zibuts et Col. 1964-1967 ont étudié par mesure de photoconductivité des échantillons de silicium p ayant subi une diffusion de platine à 1100 - 1200°C. Ils trouvent quatre niveaux :

1. Un niveau piège attribué au platine en $E_v + 0,19$ ev avec un coefficient de capture pour les électrons des 2.10^{-10} cm^3 s^{-1} et une concentration de 10^{12} cm^{-3}.

2. Deux niveaux donneurs attribués au platine en $E_v + 0,31$ ev et $E_v + 0,37$ ev en concentration 10^{16} cm^{-3}.

3. Un niveau en $E_v + 0,43$ ev dû à un défaut thermique.

R. Edwards et A.B. Kayser (1965) attribuent au platine un niveau en $E_v + 0,20$ ev et un niveau en $E_c - 0,20$ ev.

K.D. Ghinchuk et N.M. Litovchenko (1965) ont étudié la résistivité d'échantillons de type n . Après diffusion de platine à 1250°C ils observent une inversion de type qui disparaît par recuit à 800°C, on retrouve alors la résistivité initiale (restauration). Ce comportement révèle que la solubilité du platine est très inférieure à 800°C qu'à 1250°C.

H. Carchano et C. Jund (1970) ont étudié la variation avec la température de la résistivité d'échantillons n et p ayant subi des diffusions platine à 900°C pendant 5 H, à 1100°C pendant 2 H et 1250°C pendant 1 H. Ils observent un effet de compensation sur les matériaux n et p et l'inversion du type des échantillons n fortement surcompensés. Ils interprètent leurs résultats en supposant que le platine introduit trois niveaux :

- un niveau donneur en $E_{1d} = E_v + 0,30$ ev
- un niveau premier accepteur en $E_{1a} = E_v + 0,36$ ev
- un niveau second accepteur en $E_{2a} = E_c - 0,25$ ev

Les concentrations calculées sont $3,6\ 10^{14}$ cm^{-3} à 900°C, $1,7\ 10^{15} cm^{-3}$ à 1100°C et $2,5\ 10^{15}$ cm^{-3} à 1250°C .

I.2. DISPOSITIFS

H. Binet (1968) a comparé les caractéristiques de thyristors de commutation ayant subi une diffusion platine à des thyristors ayant subi une diffusion d'or. Il trouve que les courants de fuite en inverse sont cinq fois plus petits pour les premiers dispositifs et augmentent moins vite avec la température, ce qui assure une meilleure tenue à chaud. Les temps de commutation (turn-off) sont par contre comparables pour les deux types de dispositif.

P. Millet (1969) a étudié le temps de recouvrement de diodes ayant subi une diffusion platine à 900°C. Les résultats obtenus sont peu reproductibles pour des durées de diffusion de l'ordre de l'heure mais le deviennent pour des durées de diffusion supérieure à 20 heures.

Position et nature des niveaux attribues au Platine dans le silicium suivant les auteurs

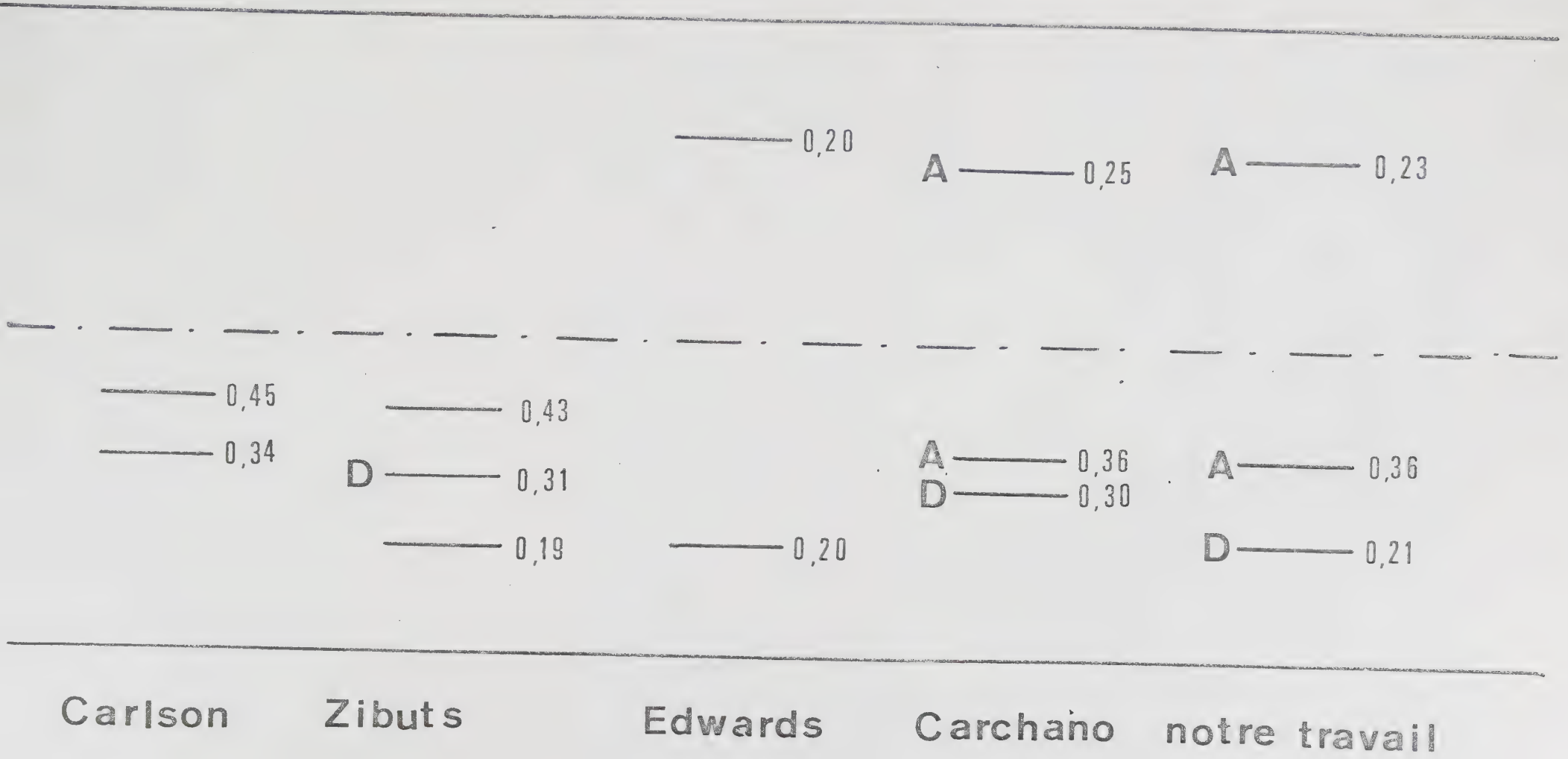


Figure 1-1

C. Amouroux et Pestie (1971) utilisent la diffusion de platine dans la fabrication de circuits logiques intégrés. La diffusion est effectuée à partir d'une source de platinure de silicium obtenue par réaction à 550° d'une couche de platine déposée sur le silicium par pulvérisation cathodique. Cette méthode est plus commode d'emploi et conduit à une meilleure reproductibilité des paramètres des dispositifs que le dopage à l'or.

1.3. PROPRIETES DE DIFFUSION

Y. Tokumaru et M. Kikuchi (1966) ont observé la formation de dislocations hélicoïdales et de boucles de dislocation dans des tranches diffusées au platine à 1200° sous argon et trempées. Ils pensent que la diffusion du platine se fait suivant un mécanisme interstitiel-substitutionnel comme pour l'or, les boucles de dislocation agissant comme sources de lacunes.

1.4. CONCLUSION

Comme on le voit sur la figure 1.1., les différents auteurs ne s'accordent guère sur le nombre, la nature et la position des niveaux introduits par le platine dans la bande interdite du silicium. Par ailleurs ces travaux ne donnent que peu de renseignements sur les densités de ces niveaux en fonction de la température et de la durée de diffusion ainsi que sur les sections efficaces de capture des porteurs sur ces niveaux. Cependant les études effectuées sur dispositifs ont montré l'intérêt technologique du dopage au platine et même, dans certains cas, sa supériorité sur le dopage à l'or.

Chapitre 2

EFFET DES NIVEAUX PROFONDS SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES DU MATERIAU HOMOGENE ET DE LA JONCTION P-N.

Dans ce chapitre nous rappelons quelques données fondamentales en ce qui concerne l'effet des impuretés introduisant des niveaux profonds sur certaines propriétés électriques du matériau homogène et de la jonction P-N.

2.1. Niveaux d'énergie introduits par une impureté dans la bande interdite du semiconducteur.

La présence d'impureté dans un cristal semiconducteur se traduit par l'apparition de niveaux d'énergie électroniques supplémentaires dits niveaux extrinsèques. Ces niveaux ne sont pas seulement caractéristiques de l'impureté considérée, mais aussi de la façon dont elle se dispose dans le réseau cristallin. En effet lorsqu'on a diffusé une impureté dans un matériau semiconducteur celle-ci peut se disposer dans un matériau semiconducteur celle-ci peut se disposer dans le réseau cristallin de trois façons (fig.2.1.)

1°) En position interstitielle (I.I), ce cas est rare étant donnée l'importance des contraintes que fait subir localement au réseau une impureté interstitielle.

2°) En position substitutionnelle (I.S), cas le plus fréquent

3°) En association (II') avec une impureté ou un défaut (I') déjà présent dans le réseau

A ces trois types de centres correspondent trois types de perturbation locale du potentiel cristallin et donc trois spectres de niveau d'énergie caractéristiques.

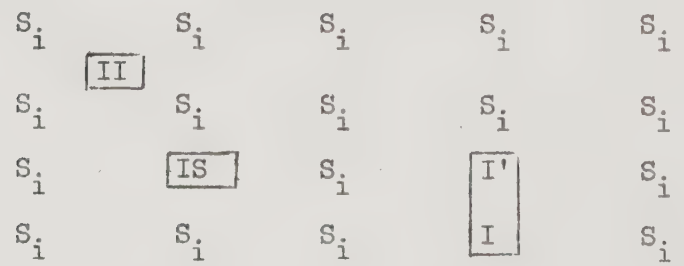


Figure 2.1

Ces différents niveaux extrinsèques viennent s'intercaler dans le spectre des niveaux intrinsèques du cristal parfait (fig. 2.2).Les électrons qui occupent ces niveaux ne sont pas libres mais liés au centre considéré. Les niveaux extrinsèques qui, sur la figure 2.2. se trouvent "en face" de la bande interdite, niveaux A et B, jouent un rôle déterminant sur de nombreuses propriétés du matériau semiconducteur.

niveaux extrinsèques caractéristiques d'un centre

niveaux intrinsèques caractéristiques du cristal parfait

Figure 2. 2

Suivant le nombre de niveaux qu'un centre introduit dans la bande interdite du semiconducteur on distingue entre centres monovalents et centres multivalents.

Les centres monovalents n'introduisent qu'un seul niveau et ne peuvent capturer (accepteur) ou émettre (donneur) qu'un seul électron, ils ne peuvent donc avoir que deux états de charge : 0 et + par exemple pour un donneur, 0 et - pour un accepteur. Lorsque le niveau de Fermi se trouve en dessous du niveau considéré, le centre se trouve dans son état de charge le plus positif + ou 0,lorsque le niveau de Fermi est en dessus du niveau extrinsèque le centre est dans son état le plus négatif 0 ou - .

Les centres multivalents introduisent plusieurs (n) niveau dans la bande interdite du semiconducteur, ils peuvent donc avoir (n + 2) états de charges, dont certains peuvent être accepteurs et d'autres donneurs. Prenons l'exemple d'un centre introduisant deux niveaux donneurs E_{D2} et E_{D1} et deux niveaux accepteurs E_{A1} et E_{A2}, ses états de charges possibles étant : ++, +, 0, - , - - . Les différents niveaux du centre se disposent dans la bande interdite par ordre croissant d'énergie, du donneur de rang le plus élevé à l'accepteur de rang le plus élevé (fig. 2.3) : en allant de E_v vers E_c on rencontre donc E_{D2}, E_{D1}, E_{A1}, E_{A2}. Lorsque le niveau de Fermi balaie la bande

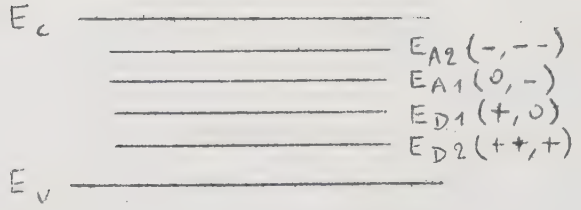


Figure 2.3

interdite de E_v vers E_c , le centre passe de son état le plus positif ++ (état second donneur) à son état le plus négatif (état second accepteur en passant par les différents états intermédiaires.

Lorsque par des mesures électriques ou optiques on a révélé l'existence de plusieurs niveaux d'énergie liés à la présence d'une impureté il se pose le problème de savoir si ces niveaux appartiennent à un même type de centre multivalent ou à deux types de centres (substitutionnel ou association, on élimine le cas interstitiel comme peu probable). Cette indétermination peut être levée si on parvient à déterminer la densité d'états sur les différents niveaux : il est évident qu'aux différents niveaux associés à un centre multivalent correspond la même densité d'états.

Comme nous le verrons en chapitre 3 ce problème se posera pour le platine qui introduit trois niveaux dont deux sont des niveaux dûs au platine substitutionnel et le troisième est un niveau dû à une association du platine.

2.2. Effets des niveaux extrinsèques sur les propriétés électriques du semiconducteur.

Suivant la position qu'occupent dans la bande interdite le ou les niveaux associés à une impureté, les modifications apportées aux propriétés électriques du semiconducteur par cette impureté sont radicalement différentes. On distingue de ce point de vue deux types de niveaux extrinsèques:

a) Les niveaux voisins des limites de la bande interdite + (shallow levels) (fig. 2.4.) qui peuvent avoir une influence directe sur la résistivité (par exemple un niveau donneur voisin de E_c ou un niveau accepteur voisin de E_v) mais qui n'ont pas ou peu d'action sur la durée de vie . Ils ne peuvent pas en effet se comporter comme des centres de recombinaison : la vitesse de réémission thermique pour un type de porteurs (électron ou trou) étant trop élevée.

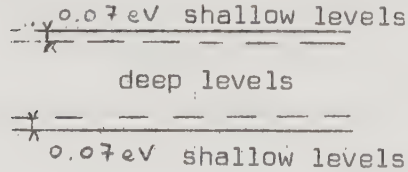


Figure 2.4

./.

+ c'est-à-dire distants de ces limites de moins de 3 $k_B T$

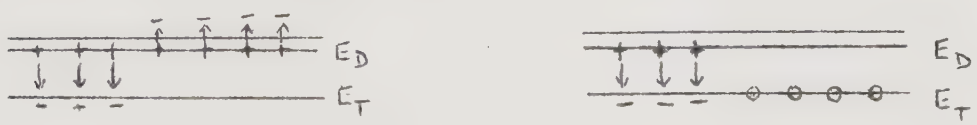
b) Les niveaux profonds (deep levels) (Fig. 2.4) qui n'ont généralement pas d'action directe sur la résistivité mais peuvent avoir un effet de compensation des impuretés de dopage (voir plus loin), et qui ont un effet déterminant sur la durée de vie des porteurs en excès.

Nous allons nous intéresser au cas des niveaux profonds puisque comme nous le verrons, le platine introduit des niveaux profonds. Nous allons décrire l'effet de ces niveaux sur les propriétés du matériau homogène et sur les propriétés de la jonction P-N. En ce qui concerne le matériau homogène nous étudierons plus particulièrement l'effet de compensation dû aux niveaux profonds et leur effet sur la durée de vie. En ce qui concerne la jonction P-N, nous décrirons l'effet sur la capacité et la fuite de la jonction en inverse ainsi que la charge stockée et le temps de commutation. Pour chacun des effets envisagés nous verrons comment il peut être exploité pour caractériser les niveaux profonds.

2.3. Effet de compensation des niveaux profonds

Le plus souvent la diffusion d'une impureté introduisant des niveaux profonds se traduit par une augmentation de la résistivité du cristal. Les niveaux profonds compensent donc l'effet des niveaux de dopage et cette compensation peut aller dans certains cas jusqu'à l'inversion de type. Etudions cet effet :

Prenons l'exemple d'un semiconducteur de type n dopé avec N_D atomes de phosphore par cm^3 dans lequel on a diffusé en concentration N_T une impureté introduisant un niveau accepteur profond E_T(donc situé sous le niveau du phosphore E_D). Les électrons de niveau E_D du phosphore tombent sur le niveau accepteur E_T jusqu'à saturation du niveau E_T (si $N_T < N_D$) ou épuisement du niveau E_D(si $N_T > N_D$). Dans le premier cas, il y a sous-compensation dans le second surcompensation * (fig.2.5.)



sous-compensation
$N_D > N_T$

sur-compensation
$N_D < N_T$

Figure 2.5.

Dans tous les cas on observe une augmentation de la résistivité du cristal, augmentation qui devient très importante quand on atteint le sur-compensation.

Il faut maintenant distinguer le cas où le niveau accepteur profond se trouve dans la demi-bande supérieure ou dans la demi-bande inférieure.

a) $E_T > E_i$, à température élevée le niveau de Fermi se rapprochant du milieu de bande, il va y avoir variation de l'état de charge du centre et les électrons piégés sur le niveau E_T vont être réémis dans la bande de conduction. Le cristal retrouve donc à température élevée la résistivité correspondant à son dopage en phosphore.

b) $E_T \leqslant E_i$, si le rapport de compensation est inférieur à 1 , la concentration en porteurs libres reste égale à $N_D - N_T$ quelle que soit la température. Si le rapport de compensation devient supérieur à 1, il y a inversion du type du semiconducteur.

Des situations analogues sont observées si dans un semiconducteur p, on diffuse une impureté introduisant un niveau donneur profond Fig.2.6.

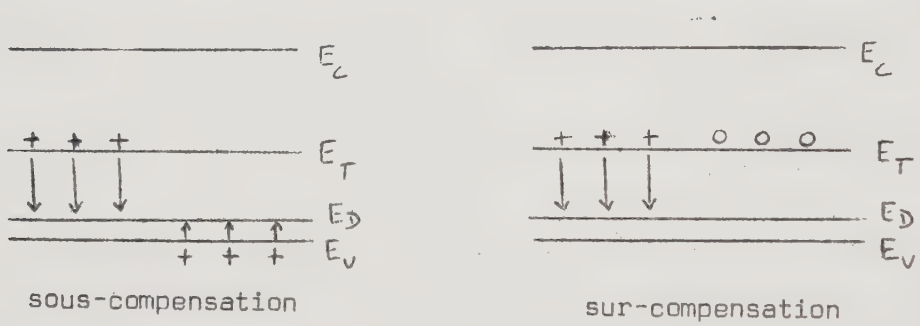


Figure 2.6

Nota

Nous appellerons rapport de compensation, le rapport de la concentration des centres introduisant le niveau profond sur la concentration des impuretés de dopage

$$R = \frac{N_T}{N_D} \qquad \text{ou} \quad \frac{N_T}{N_A}$$

$R < 1$ sous compensation $\qquad$ $R > 1$ sur compensation

Le tableau ci-dessous résume cette discussion.

		$E_T < E_i$		$E_T > E_i$	
		BT	HT	BT	HT
cristal dopé n	R < 1	$n = N_D - N_T$		$n = N_D - N_T$	$n = N_D$
niveau accepteur	R > 1	inversion de type		$n \simeq 0$	$n = N_D$
cristal dopé p	R < 1	$p = N_A - N_T$	$p = N_A$	$p = N_D - N_T$	
niveau donneur	R > 1	$p \simeq 0$	$p \simeq N_A$	inversion de type	

BT = basse température HT = haute température

L'étude de la variation du type et de la concentration des porteurs libres en fonction de la température est donc un premier moyen d'investigation des niveaux introduits par une impureté. Cette étude peut conduire à la connaissance de la nature (donneur ou accepteur) du niveau, de sa position dans la Bande Interdite et de sa densité (concentration du centre par cm^3).

2.4. Détermination de la nature de la position et de la densité des niveaux profonds par mesure de la concentration des porteurs libres à l'équilibre thermique.

La méthode d'investigation est la suivante :

1) par mesure d'effet Hall on détermine la nature et la concentration des porteurs majoritaires dans un large domaine de température.

2) on en déduit la position du niveau de Fermi par l'une des relations :

$$E_F = E_c - kT \text{ Log } \frac{N_c}{n} \qquad n : \text{électrons majoritaires}$$

$$E_F = E_v + kT \text{ Log } \frac{N_v}{p} \qquad p : \text{trous majoritaires}$$

3) par résolution de l'équation de neutralité électrique on tente de retrouver la position du niveau de Fermi déterminée expérimentalement. Dans cette troisième étape on suppose donc le problème résolu, c'est-à-dire que l'on fait choix d'un certain spectre de niveaux et qu'on affecte chacun de ces niveaux d'une certaine densité d'états. Ces différentes données étant injectées dans l'équation de neutralité électrique, celle-ci est résolue graphiquement ou analytiquement. Le niveau de Fermi ainsi déterminé est comparé au

niveau de Fermi déterminé expérimentalement et les paramètres caractéristiques des niveaux sont ensuite ajustés jusqu'à obtenir un bon accord.

En raison du grand nombre de paramètres ajustables il convient de vérifier cet accord dans le plus large domaine de température possible et pour le plus grand nombre d'échantillons couvrant le plus large domaine de rapport de compensation R.

Comme nous le verrons au chapitre 3, le choix de la position et de la nature des différents niveaux n'est pas totalement arbitraire et peut être guidé par quelques considérations préliminaires.

Dans l'équation de neutralité électrique doivent figurer les concentrations des différents centres introduits par l'impureté (substitutionnel , association) dans leurs différents états de charge. L'équation de neutralité s'écrit donc :

$$p + N_D - n - N_A + i \sum_{i=n}^{m} (N_{TS})\, i + i \sum_{i=n'}^{m'} (N_{TA})\, i = 0 \qquad (2.1)$$

- n concentration des électrons libres
- p concentration des trous libres
- N_D concentration des impuretés de dopage de type donneur
- N_A concentration des impuretés de dopage de type accepteur
- N_{TS} impureté substitutionnelle
- N_{TA} impureté en association .

Les sommes sont étendues à tous les états de charge (sauf l'état neutre) des centres supposés multivalents, i est l'état de charge du centre compté algèbriquement (i = -2 pour l'état 2e accepteur, i = + 3 pour l'état 3e donneur) n et m sont les valeurs limites de i.

Les concentrations des centres multivalents dans leurs différents états de charge sont données à l'équilibre thermique par les relations suivantes (Shockley et Last (1957), Vapaille (1969) , écrites pour un centre I ayant n états accepteurs et m états donneurs dont les niveaux accepteurs sont notés E_{A2} .... E_{An} et les niveaux donneurs E_{D1}... E_{Dm} (fig. 2.7)

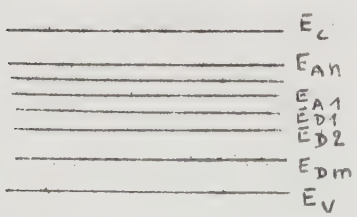


Figure 2.5

- Pour le i^e état accepteur on a :

$$N_T^{i-} = \frac{N_T}{N_D} \exp\left(\frac{i E_F - \sum_{I=1}^{i} E_{Aj}}{K_B T} \right) \qquad (2.2)$$

- N_T concentration totale du centre

$$N_T = N_T^{n-} + N_T^{(n-1)-} + ... + N_T^{-} + N_T^{\circ} + N_T^{+} + ... + N_T^{m+}$$

avec $$D = 1 + \sum_{J=1}^{n} \exp\left(\frac{J E_F - \sum_{k=1}^{J} E_{AK}}{K_B T} \right) + \sum_{J=1}^{m} \exp\left(\sum_{K=1}^{J} \frac{E_{DK} - J E_F}{K_B T} \right) \quad (2.3)$$

Pour le i^e état donneur on a

$$N_T^{i+} = \frac{N_T}{D} \exp\left(\frac{\sum_{J=1}^{i} E_{Dj} - i E_F}{k_{BT}} \right) \quad (2.4)$$

Nous verrons au chapitre 3, l'application de cette méthode d'investigation dans le cas du silicium dopé au platine.

2.5. Effet des niveaux profonds sur la durée de vie des porteurs en excès

Les centres introduisant des niveaux profonds agissent comme centre de recombinaison et réduisent de ce fait la durée de vie des porteurs en excès. C'est d'ailleurs de cet effet que provient leur intérêt en technologie semiconducteur. Toutefois ce type d'impureté étant fréquemment multivalente, il faut tenir compte de la capture et de la réémission des porteurs sur les différents niveaux. La "durée de vie" que l'on calcule s'exprime rarement par une relation analytique simple, de plus elle varie avec la concentration des porteurs en excès (niveau d'injection) et avec le temps (dans le régime transitoire).

Nous allons calculer les vitesses de recombinaison des porteurs en excès (électrons et trous) en régime permanent et en régime transitoire dans le cas d'un centre de recombinaison N_T introduisant un niveau accepteur et un niveau donneur (3 états - ; 0, +), cas du platine comme nous le verrons plus loin.

On suppose que le cristal est soumis à une excitation créant des paires électron-trou. Les vitesses de création des électrons et des trous sont égales :

$$G_n = G_p = G \quad (2.5)$$

Dans la bande de conduction, la variation de la concentration des électrons libres résulte du bilan de la création moins la capture nette sur les deux niveaux (fig. 2.8)

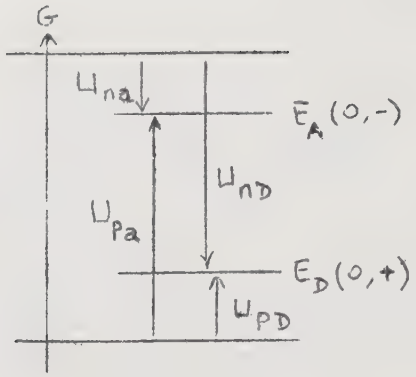


Figure 2.8

$$\frac{dn}{dt} = G - U_{na} - U_{nd} \qquad (2.6)$$

De même pour les trous :

$$\frac{dp}{dt} = G - U_{pa} - U_{pd} \qquad (2.7)$$

La variation du nombre de centres de l'état - :

$$\frac{d_{NT}}{dt} = U_{na} - U_{pa} \qquad (2.8)$$

dans l'état 0 :

$$\frac{dN_T^o}{dt} = U_{pa} - U_{na} + U_{nd} - U_{pd} \qquad (2.9)$$

dans l'état + :

$$\frac{dN_T^+}{dt} = U_{pd} - U_{nd} \qquad (2.10)$$

Les vitesses de capture nette (capture moins réémission) pour les deux types de porteurs sur les deux niveaux s'écrivent :

$$U_{na} = C_{na}\,(nN_T^o - N_T^- n_{1a}) \qquad U_{pa} = C_{pa}\,(p\,N_T^- - N_T^o\,p_{1a})$$
$$U_{nd} = C_{nd}\,(nN_T^+ - N_T^o\,n_{1d}) \qquad U_{pd} = C_{pd}\,(pN_T^o - N_T^+\,p_{1d}) \qquad (2.11)$$

avec

$$n_{1a} = N_c \exp\left(\frac{E_a - E_c}{kT}\right) \qquad p_{1a} = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_a}{kT}\right)$$
$$n_{1d} = N_c \exp\left(\frac{E_d - E_c}{kT}\right) \qquad p_{1d} = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_d}{kT}\right) \qquad (2.12)$$

On vérifie bien que si on somme les relations 2.8, 2.9 et 2.10 on obtient la condition de conservation du nombre de centres.

$$dN_T^- + dN_T^o + dN_T^+ = 0 \qquad (2.13)$$

puisque

$$N_t^- + N_t^o + N_T^+ = N_T \qquad (2.14)$$

De même : (2.6) + (2.8) = (2.7) + (2.9)

$$dn + dN_T^- = dp + dN_T^+ \qquad (2.15)$$

c'est la condition de conservation de la neutralité électrique

$$p + N_D + N_T^+ - n - N_A - N_T^- = 0 \qquad (2.16)$$

Supposant connus N_T, N_D, N_A, G et les coefficients de capture on pourra déterminer n, p, N_T^+, N_T°, N_T^- à partir des cinq équations 2.6 à 2.10 ou de trois d'entre elles et des relations 2.14 et 2.16.

La résolution analytique du système est possible en régime permanent mais conduit à des expressions très lourdes qui se simplifient quelque peu dans le cas des faibles injections $\Delta n \ll (n_o + n_1)$, $\Delta p \ll (p_o + p_1)$, (Choo, 1970). En régime transitoire on est obligé de linéariser le système d'équations différentielles ce qui restreint la validité de la solution au cas des faibles injections (Choo 1970, Wertheim 1958). D'autre part on obtient trois durées de vie et on ne considère généralement que la plus grande .

C'est la raison pour laquelle nous nous sommes orientés vers une résolution numérique du problème. L'algorithme de calcul, le texte du programme et le lexique des variables sont donnés dans l'annexe 1. Décrivons succintement la méthode employée.

On entre les données suivantes : dopage, concentration de platine, position des niveaux, coefficients de capture.

A partir de ces données on calcule à l'équilibre thermique les concentrations de porteurs libres dans les bandes et les concentrations de platine dans les différents états de charge (n_o, p_o, N_{TO}, N_{TO}°, N_{TO}^+).

On soumet le cristal à une excitation caractérisée par une vitesse de génération bande à bande G, constante dans le temps et on détermine l'évolution en fonction du temps des concentration n, p, N_T^-, N_T°, N_T^+ (fig. 2.9). Lorsqu'un régime permanent est atteint (évolution négligeable des différentes concentrations) on sort :

$n-n_o$, $p-p_o$, $U_{na} + U_{nd}$, $U_{pa} + U_{pd}$ et on en déduit les durées de vie τ_n et τ_p correspondant à l'excitation G :

$$\tau_n = \frac{n - n_o}{U_{na} + U_{nd}} \qquad \tau_p = \frac{p-p_o}{U_{pa} + U_{pd}} \qquad (2.17$$

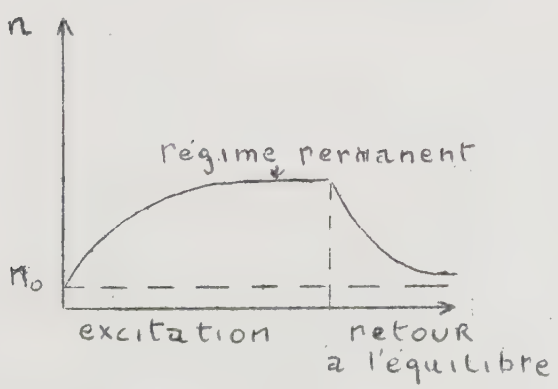


Figure 2.9

L'excitation est alors supprimée (G = 0) et on suit au cours du retour à l'équilibre thermique l'évolution de n, p, N_T^- , N_T° , N_T^+ ainsi que de τ_n et τ_p calculés au moyen des relations (2.17) . Ces deux durées de vie tendent vers la même limite τ_D à la fin du retour à l'équilibre.

Les figures 2.10, 2.11 et 2.12 présentent les résultats de ce calcul théorique. Nous avons envisagé un cristal P contenant des centres de recombinaison introduisant deux niveaux : un niveau accepteur et un niveau donneur disposés symétriquement par rapport au milieu de la bande interdite : $E_A = E_c - \Delta E$, $E_D = E_V + \Delta E$. Comme nous le verrons aux chapitres 4 et 5 ce cas correspond sensiblement à celui du platine avec $\Delta E = 0{,}20$ eV .

Sur la figure 2.10, nous envisageons l'effet du rapport de compensation sur les durées de vie τ_n et τ_p en régime permanent pour une vitesse de génération donnée $G = 10^{21}$ cm^{-3} s^{-1} et sur la durée de vie effective τ_D à la fin du retour à l'équilibre. On a choisi $\Delta E = 0{,}20$ eV et la variation du rapport de compensation est obtenue en réduisant le dopage N_A pour une concentration constante égale à 2.10^{15} cm^{-3} des centres de recombinaison. On constate que :

1) à 300°K - τ_n , τ_p et τ_D sont peu différents et croissent régulièrement avec le rapport de compensation .

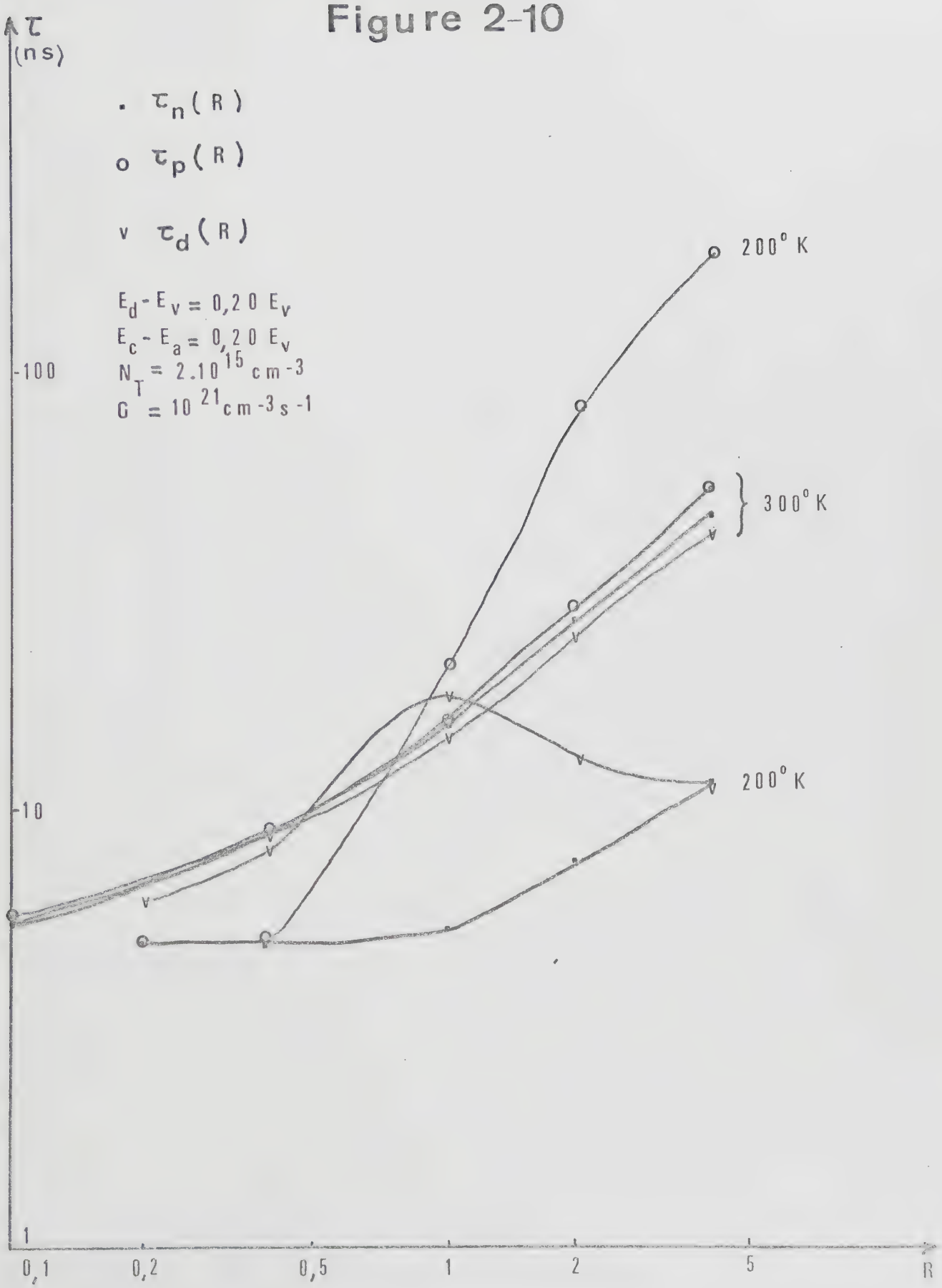
2) à 200°K - τ_n , τ_p , τ_D sont très différents en particulier lorsque le rapport de compensation devient supérieur à 1. On obtient des allures de courbe semblables à celles reportées par Choo (1970) dans le cas du silicium dopé à l'or. τ_D est supérieur à $\tau_n + \tau_p$ ce qui est caractéristique d'un piègeage (Choo 1970), le piègeage n'est pas observé à 300°K les niveaux de recombinaison considérés étant peu profonds .

3) pour R < 1 toutes les durées de vie décroissent lorsque la température décroît, tandis que pour R > 1 τ_n et τ_p décroissent et τ_D croît ce qui est caractéristique d'un effet de piègeage.

Sur la figure 2.11. nous envisageons l'effet de la distance ΔE des niveaux de recombinaison aux limites de bande pour deux rapports de compensation R = 0,4 et R = 4. T = 300°K, $G = 10^{21}$ cm^{-3} S^{-1} . On constate que les durées de vie τ_n et τ_p croissent rapidement lorsque ΔE tend vers 0,20 eV pour R = 0,4 et 0,3 eV pour R = 4 . Ceci confirme l'inefficacité du point de vue de la recombinaison des niveaux voisins des limites de bande .

Sur les figures 2.12 a et 2.12 b , on représente l'effet de l'intensité

Figure 2-10


τ
(ns)
. $\tau_n(R)$
o $\tau_p(R)$
v $\tau_d(R)$
$E_d - E_v = 0,20\ E_v$
$E_c - E_a = 0,20\ E_v$
$N_T = 2.10^{15}\ cm^{-3}$
$G = 10^{21} cm^{-3} s^{-1}$
200° K
300° K
200° K
100
10
1
0,1
0,2
0,5
1
2
5
R

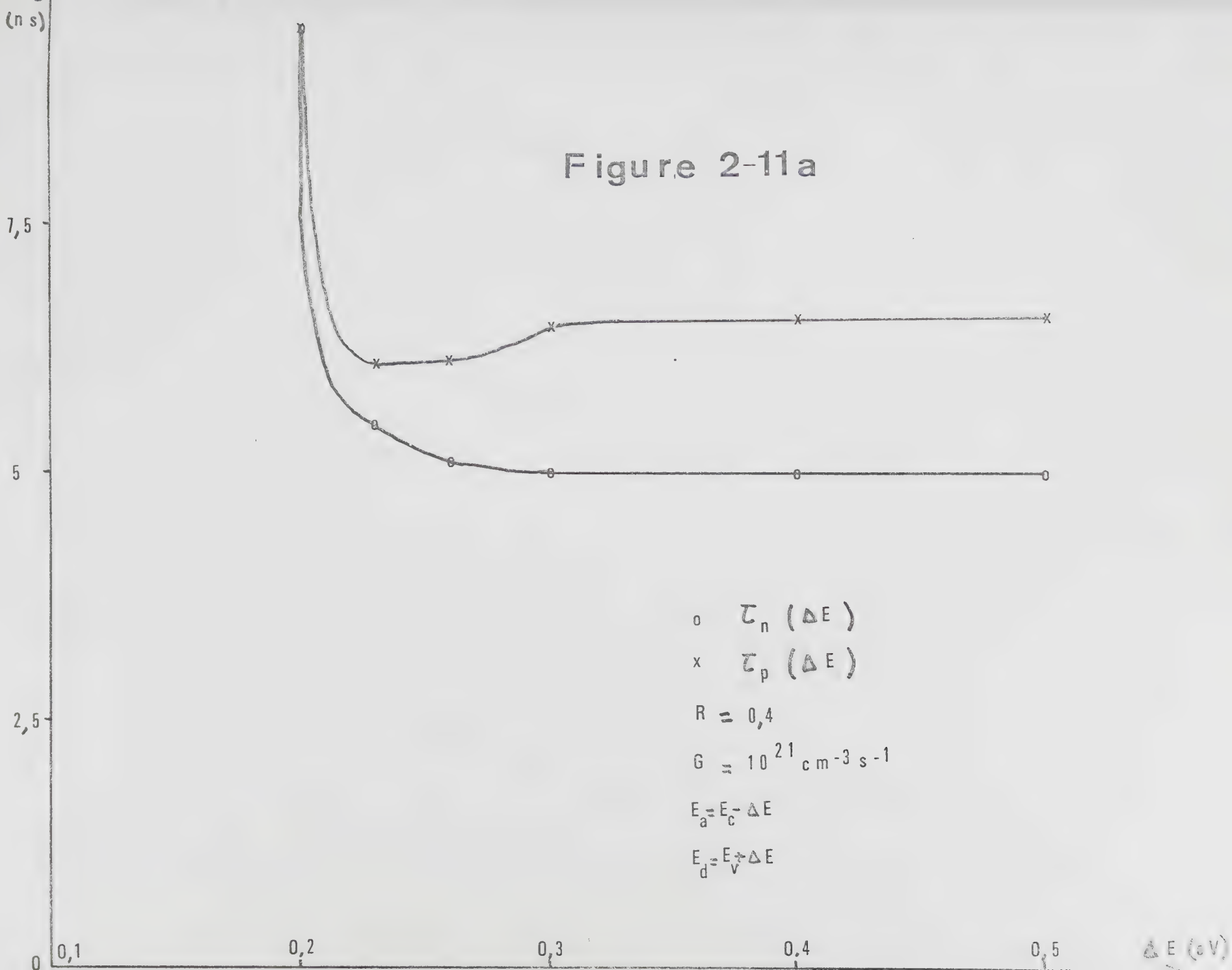
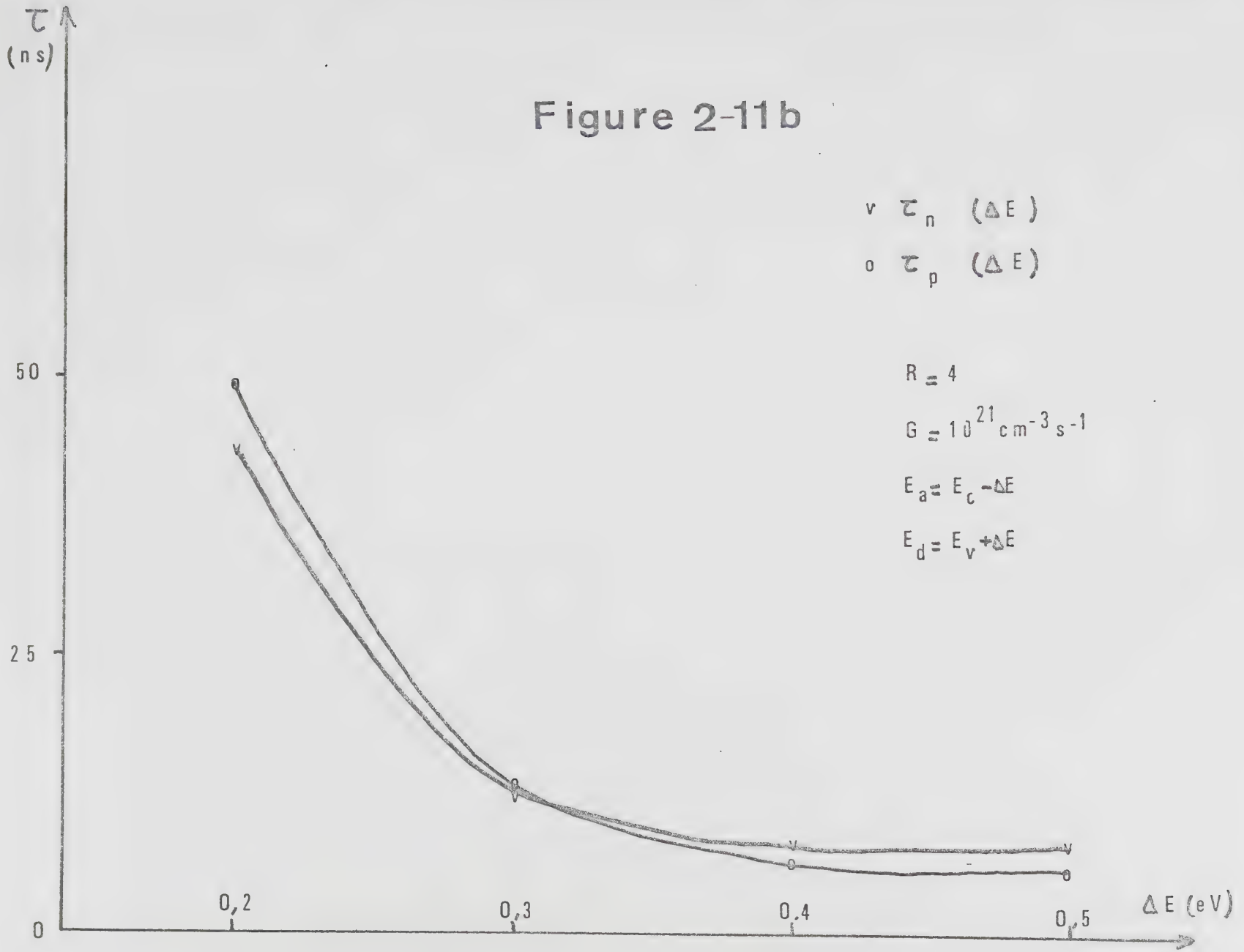

(n s)
7,5
5
2,5
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
ΔE (eV)
o τn (ΔE)
x τp (ΔE)
R = 0,4
G = 10^21 cm-3 s-1
Ea=Ec-ΔE
Ed=Ev+ΔE

Figure 2-11a

Figure 2-11b


τ
(ns)
50
25
0
0,2
0,3
0,4
0,5
ΔE (eV)
v τn (ΔE)
o τp (ΔE)
R = 4
G = 10^21 cm^-3 s^-1
Ea = Ec - ΔE
Ed = Ev + ΔE

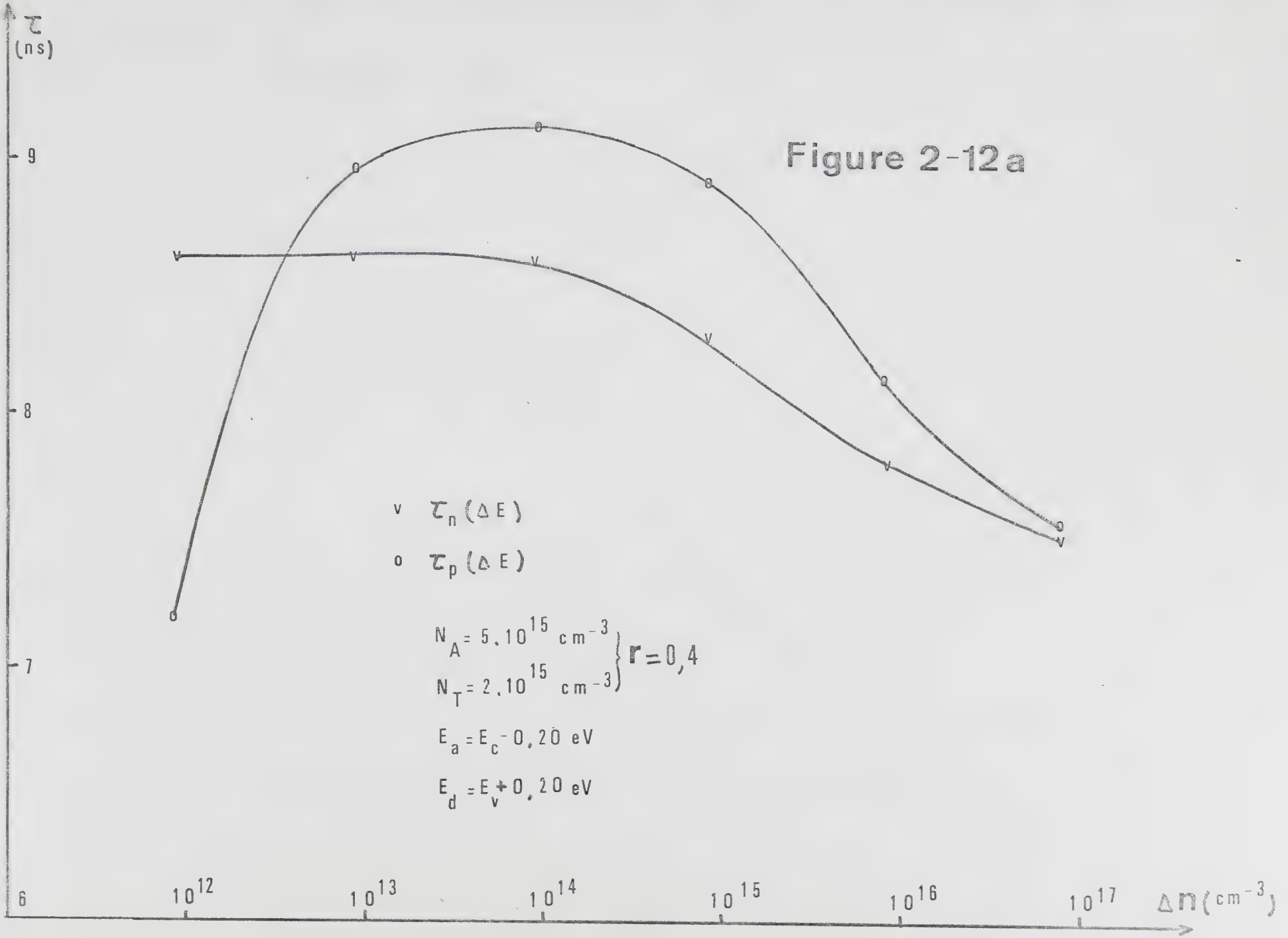
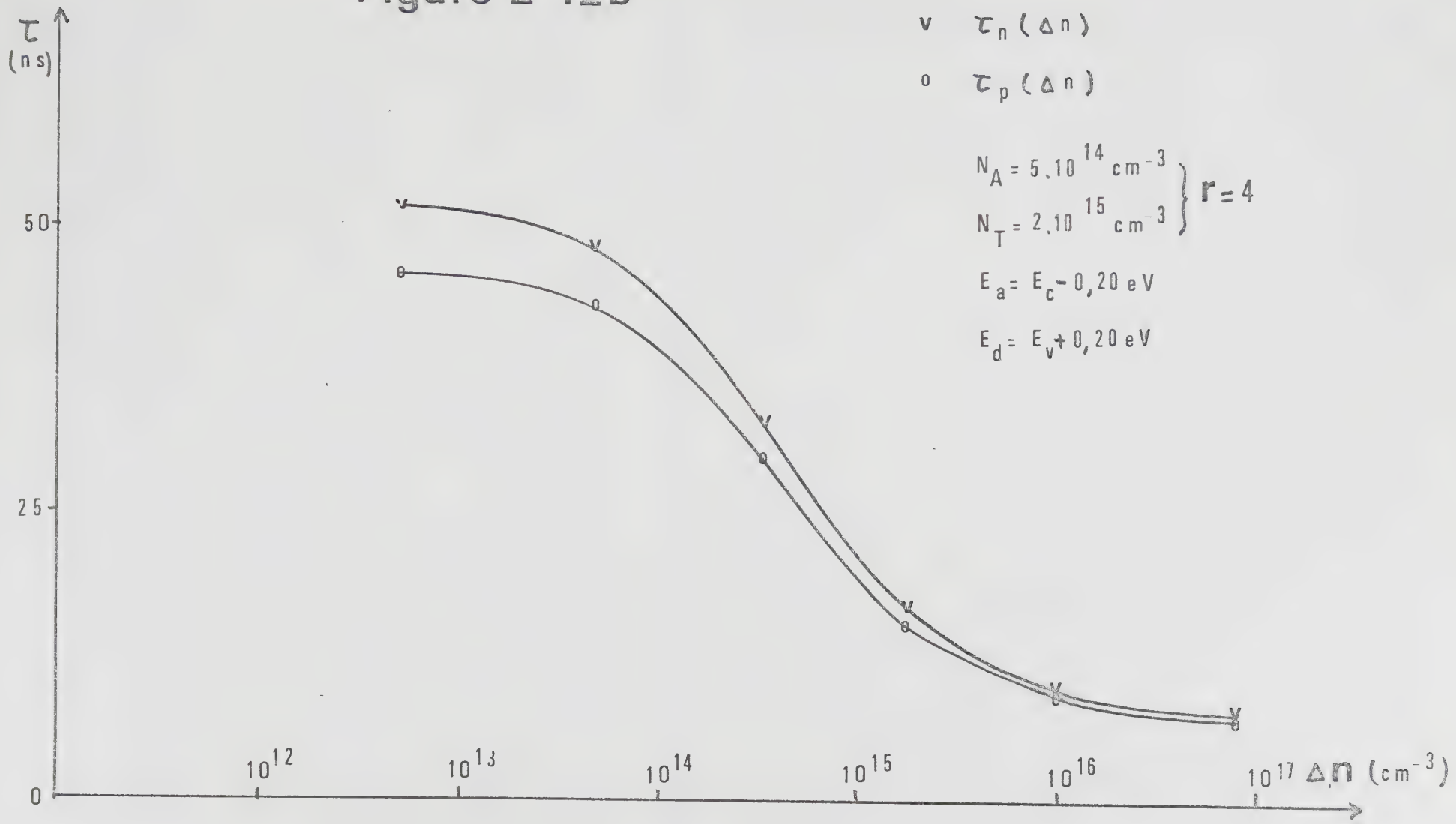

τ (ns)
9
8
7
6
10^12
10^13
10^14
10^15
10^16
10^17
Δn (cm^-3)
v τn (ΔE)
o τp (ΔE)
N_A = 5.10^15 cm^-3
N_T = 2.10^15 cm^-3
r = 0,4
E_a = E_c - 0,20 eV
E_d = E_v + 0,20 eV

Figure 2-12a

Figure 2-12b


τ (ns)
50
25
0
v τn (Δn)
o τp (Δn)
NA = 5.10^14 cm^-3
NT = 2.10^15 cm^-3
r = 4
Ea = Ec - 0,20 eV
Ed = Ev + 0,20 eV
10^12
10^13
10^14
10^15
10^16
10^17 Δn (cm^-3)

d'excitation, traduite par la concentration de porteurs minoritaires en excès Δn, sur les durées de vie τ_n et τ_p en régime permanent. On a considéré un cristal sous-compensé (fig. 2.12 a) et un cristal sur-compensé (fig. 2.12 b). On voit que les durées de vie décroissent avec l'intensité d'excitation et que cet effet est bien plus marqué pour le cristal surcompensé.

Sur les figures 2.13 a et 2.13 b, on représente l'évolution de τ_n et τ_p au cours du retour à l'équilibre du cristal excité. On voit que τ_n et τ_p tendent tous les deux vers une valeur limite qui est la durée de vie τ_D introduite ci-dessous et qui correspond à la plus grande des 3 durées de vie calculées par résolution analytique du système (2.8) à (2.16) (voir à ce sujet Sandiford (1957), Wertheim (1957) et Choo (1970). Cette évolution est d'autant plus rapide que l'excitation est moins intense. De plus l'amplitude de variation des durées de vie τ_n et τ_p est plus grande dans un cristal surcompensé.

En raison de la complexité des mécanismes de recombinaison, la connaissance de la durée de vie (en régime permanent ou en régime transitoire) ne permet pas de remonter commodément à la connaissance des paramètres caractérisant les niveaux profonds, spécialement quand on a affaire à plusieurs niveaux indépendants ou à une impureté multivalente.

2.6. Effets des niveaux profonds sur la capacité d'une jonction polarisée en inverse.

Lorsqu'on polarise une jonction en inverse on crée une zone de charge d'espace ZCE vide de porteurs libres qui se comporte comme une couche diélectrique. L'ensemble de cette couche diélectrique et des deux régions n et p avoisinantes constitue un condensateur dont la capacité est donnée par:

$$C = S \frac{\varepsilon \varepsilon_o}{W}$$

L'épaisseur de la ZCE est donnée dans le cas d'une jonction abrupte P^+N ou N^+P par la relation

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_o}{q} \frac{(V_D - V_R)}{N_I}}$$

N_I est la concentration des impuretés ionisées qui est égale à $N_D - N_A$ en l'absence de centres introduisant des niveaux profonds. Lorsque de tels centres sont présents en concentration non négligeable devant celle des impuretés de dopage, il convient de tenir compte de leur état de charge dans le calcul de N_I .

Le calcul de l'état de charge d'un centre introduisant des niveaux profonds ne peut se faire au moyen des formules données au paragr. 2.4. puisque dans la ZCE d'une jonction polarisée on ne se trouve pas dans une situation d'équilibre thermique . Le calcul s'effectue de la façon suivante, la jonction étant polarisée sous une tension inverse <u>continue</u> , l'état de charge des centres va évoluer vers un régime permanent caractérisé par l'égalité de la vitesse d'émission des électrons depuis le niveau du centre vers la bande de conduction et de la vitesse d'émission des trous depuis le niveau du centre vers la bande de valence (Fig. 2.14). En effet la ZCE étant vide de porteurs, il ne peut y avoir capture de porteurs sur les centres, les mécanismes de génération thermique contrôlent donc entièrement l'état de charge des Centres.

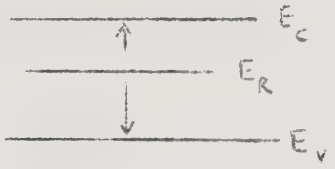


Figure 2.14

- Prenons l'exemple d'un centre introduisant un niveau accepteur E_A, états de charge (0, -), l'égalité des vitesses de génération thermique des électrons et des trous s'écrit :

$$C_{na}\, N_T^-\, n_{1a} = C_{pa}\, N_{T_p}^{\circ}\, 1a \qquad 2.20$$

Les coefficients de capture c_n et c_p ayant des ordres de grandeur voisins (à 1 ou 2 ordres de grandeur près) l'état de charge du centre est contrôlé par la position de son niveau dans la Bande Interdite :

si $E_A > E_i$ $\quad n_{1a} \gg p_{1a}$ $\quad N_T^- \ll N_T^{\circ}$ $\quad$ centre neutre

si $E_A < E_i$ $\quad p_{1a} \gg n_{1a}$ $\quad N_T^{\circ} \ll N_T^-$ $\quad$ centre négatif

Pour un centre introduisant un niveau donneur E_D, états de charge (0,+) l'égalité des vitesses de génération s'écrit :

$$C_{nd}\, N_T^{\circ}\, n_{1d} = C_{pd}\, N_T^+\, p_{1d} \qquad 2.21$$

par suite :

si $E_D > E_i$ $\quad n_{1d} \gg p_{1d}$ $\quad N_T^{\circ} \ll N_T^+$ $\quad$ centre positif

si $E_D < E_i$ $\quad p_{1d} \gg n_{1d}$ $\quad N_T^+ \ll N_T^{\circ}$ $\quad$ centre neutre

Pour un centre amphotère introduisant un niveau accepteur et un niveau donneur, les concentrations dans les trois états de charge (- , 0, +) sont obtenus en résolvant le système :

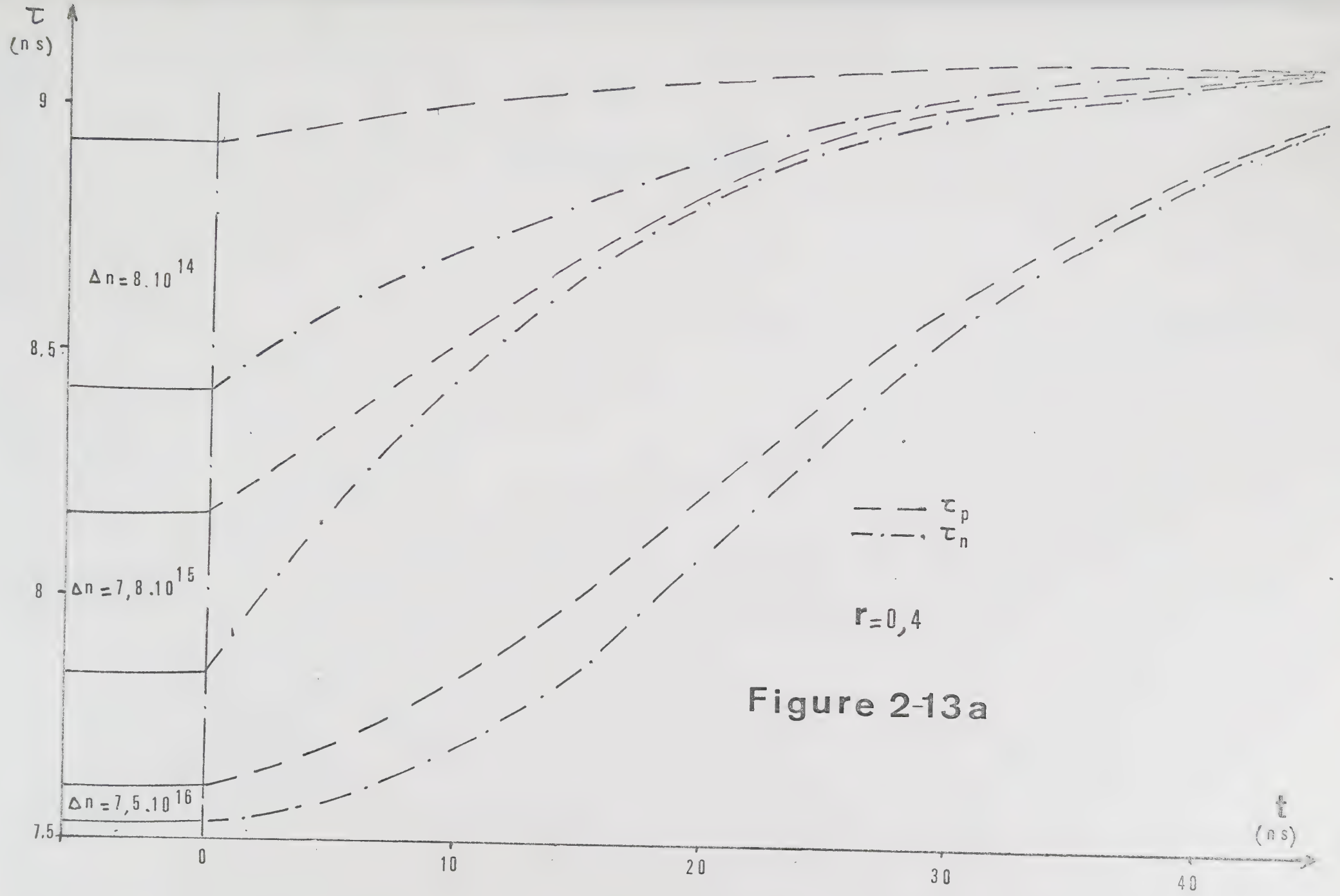
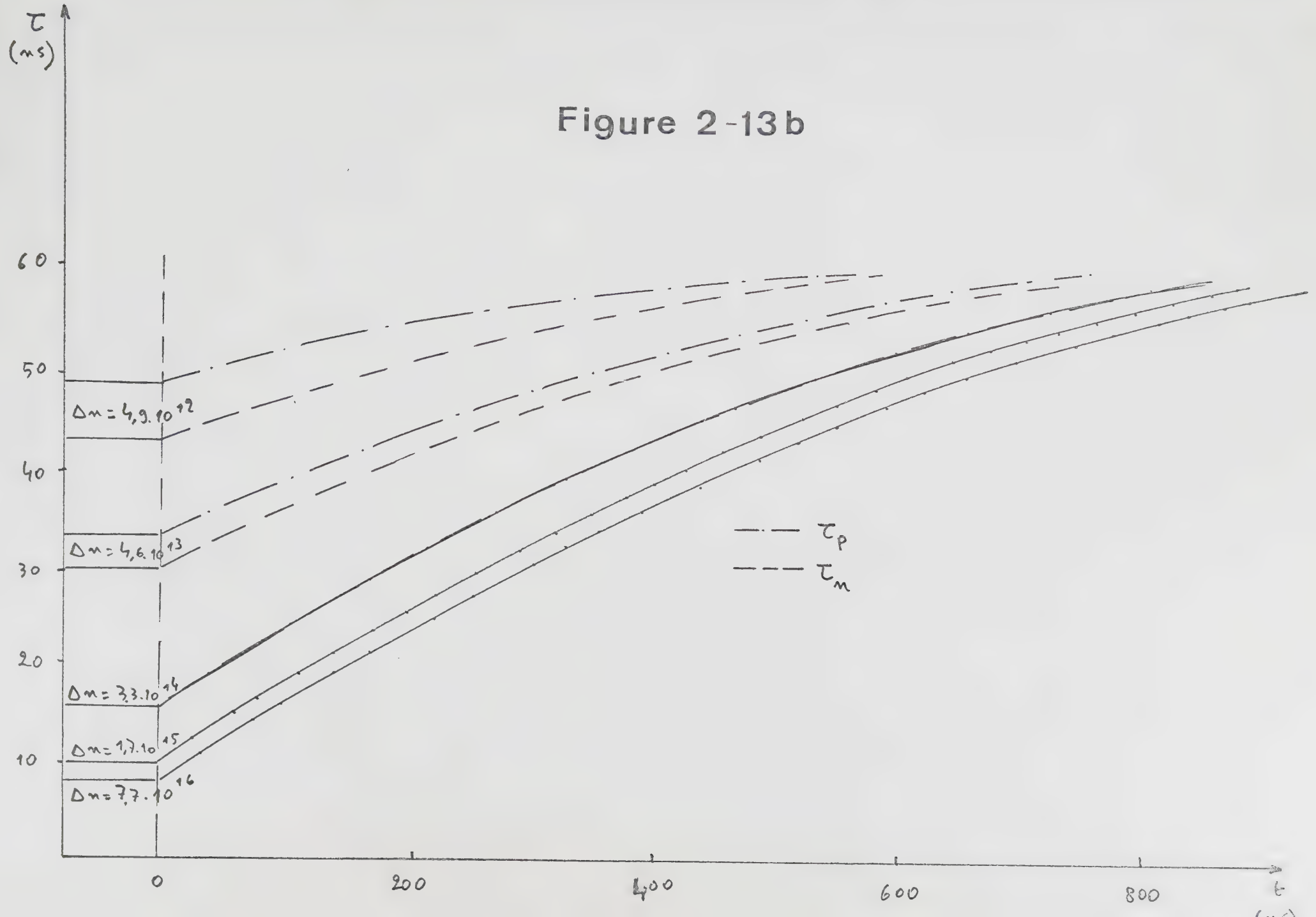

τ
(n s)
9
8,5
8
7,5
Δn = 8.10^14
Δn = 7,8.10^15
Δn = 7,5.10^16
τp
τn
r = 0,4
0
10
20
30
40
t
(n s)

Figure 2-13a

Figure 2-13b


τ (ms)
60
50
40
30
20
10
Δn = 4,9.10^12
Δn = 4,6.10^13
Δn = 3,3.10^14
Δn = 1,7.10^15
Δn = 7,7.10^16
τp
τn
0
200
400
600
800
t

$$\begin{aligned} C_{na}\, N_T^-\, n_{1a} &= C_{pa}\, N_T^\circ\, p_{1a} \\ C_{nd}\, N_T^\circ\, n_{1d} &= C_{pd}\, N_T^+\, p_{1d} \\ N_T^- + N_T^\circ + N_T^+ &= N_T \end{aligned} \qquad 2.22$$

d'où $$\frac{N_T^-}{N_T} = \frac{C_{pa}\, p_{1a}\, C_{pd}\, p_{1d}}{C_{na}\, n_{1a}\, C_{pd}\, p_{1d} + C_{na}\, n_{1a}\, C_{pd}\, n_{1d} + C_{pa}\, p_{1a}\, C_{pd}\, p_{1d}} \qquad 2.23$$

$$\frac{N_T^+}{N_T} = \frac{C_{na}\, n_{1a}\, C_{nd}\, n_{1d}}{C_{na}\, n_{1a}\, C_{pd}\, p_{1d} + C_{na}\, n_{1a}\, C_{nd}\, n_{1d} + C_{pa}\, p_{1a}\, C_{pd}\, p_{1d}} \qquad 2.24$$

Les ordres de grandeurs des coefficients de capture étant voisins, les concentrations N_T^- et N_T^+ sont données par les positions de E_A et E_D qui déterminent les grandeurs relatives de n_{1a}, p_{1a}, n_{1d}, p_{1d}. Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.1., E_D est obligatoirement au-dessous de E_A . Trois cas sont donc possibles :

a) $E_A < E_i$ ce qui oblige $E_D < E_A < E_i$

$p_{1a} \gg n_{1a}$, $p_{1d} \gg n_{1d}$ } ce qui entraîne $N_T^- \simeq N_T$ $N_T^+ \simeq 0$

b) $E_A > E_i$ avec $E_D < E_i$

$n_{1a} \gg p_{1a}$, $p_{1d} \gg n_{1d}$ } ce qui entraîne $N_T^- \ll N_T$ $N^+ \ll N_T$ d'où $N_T^\circ \simeq N_T$

c) $E_A > E_i$ avec $E_i < E_D < E_A$

$n_{1a} \gg p_{1a}$, $n_{1d} \gg p_{1d}$ } ce qui entraîne $N_T^+ \simeq N_T$ $N_T^- \simeq 0$

La figure 2.15 résume la discussion

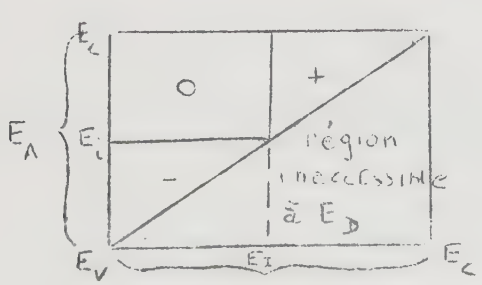


Fig. 2.15

La mesure de la capcité d'une diode polarisée en inverse est, comme nous le verrons au chapitre 5 , une méthode très puissante de caractérisation des centres introduisant des niveaux profonds : elle permet de déterminer : leur concentration, la vitesse de réémission thermique des niveaux et leurs coefficients de capture (Sah 1970).

2.7. Effets des niveaux profonds sur le courant inverse d'une jonction

2.7.1. Courant d'obscurité

La part du courant inverse due à la génération thermique des porteurs dans la ZCE est augmentée par la présence de centres introduisant des niveaux profonds. En effet, dans les semiconducteurs à large bande interdite, la création thermique des porteurs s'effectue en deux étapes par l'intermédiaire d'un niveau profond : un trou est créé dans la BV par passage d'un électron de cette bande sur le niveau extrinsèque, puis cet électron est émis dans la BC (fig. 2.16)

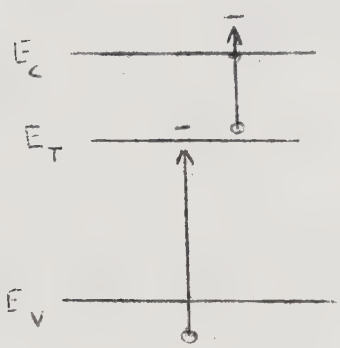


Figure 2.16

Il est bien évident que l'efficacité d'un niveau pour la génération thermique dépend essentiellement de sa position dans la B.I, les probabilités de transition correspondant aux deux étapes étant proportionnelles à

$$\exp \frac{E_v - E_T}{k_B T} \quad \text{et à} \quad \exp \frac{E_T - E_c}{k_B T}$$

En régime permanent les vitesses de transition des étapes 1 et 2 sont nécessairement égales, la génération thermique se trouve donc limitée par l'étape la plus lente. Un niveau bien centré en milieu de bande conduit donc à une génération importante et par conséquent à une fuite importante de la jonction.

Calculons cet effet. Le courant inverse de génération se relie à la vitesse de création par

$$Ig = q\, S\, w\, Ug \qquad 2.25$$

Pour un centre monovalent , états de charge 0 - la vitesse Ug est donnée par les relations :

$$Ug = c_{na}\, N_T^{-}\, n_{1a} = C_{pa}\, N_T^{o}\, p_{1a} \qquad 2.26$$

Ces deux relations, associées à la condition $N_T^\circ + N_T^- = N_T$ permettent d'exprimer Ug en fonction de N_T.

$$Ug = \frac{C_{na}\, n_{1a}\, C_{pa}\, p_{1a}}{C_{na}\, n_{1a} + C_{pa}\, p_{1a}}\; N_T \qquad 2.27$$

Ug est maximum lorsque $n_{1a} \simeq p_{1a}$. La figure 2.17 montre la dépendance de Ug avec la position du niveau extrinsèque dans la bande pour trois jeux de valeurs de C_{na} et C_{pa}

Pour un centre multivalent à trois états de charge - 0 + , la vitesse de génération est la somme des vitesses relatives aux deux niveaux (Fig. 2.18)

$$Ug = C_{na}\, N_T^-\, n_{1a} + C_{nd}\, N_T^\circ\, n_{1d} = C_{pa}\, N_T^\circ\, p_{1a} + C_{pd}\, N_T^+\, p_{1d} \qquad 2.28$$

avec N_T^- donné par (2.23) et

$$\frac{N_T^\circ}{N_T} = \frac{C_{na}\, n_{1a}\, C_{pd}\, p_{1d}}{C_{na}\, n_{1a}\, C_{pd}\, p_{1d} + C_{na}\, n_{1a}\, C_{nd}\, n_{1d} + C_{pa}\, p_{1a}\, C_{pd}\, p_{1d}} \qquad 2.29$$

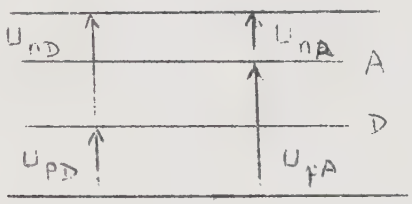


Figure 2.18

on trouve :

$$Ug = \frac{C_{na}\, n_{1a}\, Cp_a\, p_{1a}\, C_{pd} + C_{na}\, n_{1d}\, C_{nd}\, n_{1a}\, C_{pd}\, p_{1d}}{C_{na}\, n_{1a}\, C_{pd}\, p_{1d} + C_{na} n_{1a}\, C_{nd}\, n_{1d} + C_{pa}\, p_{1a}\, C_{pd}\, p_{1d}}\; N_T$$

La valeur de Ug a été calculée pour différentes positions du niveau E_A et du niveau $E_D < E_A$, les résultats sont donnés sur le graphique 2.19

On a choisi pour C_{nA}, C_{pA}, C_{nD}, C_{pD} les valeurs données dans le tableau ci-dessous :

$$C_{nA} = 10^{-9}$$
$$C_{pA} = 10^{-8}$$
$$C_{nD} = 10^{-8}$$
$$C_{pd} = 10^{-9}$$

qui se justifient de la façon suivante : lorsque les trous sont capturés sur le niveau accepteur les centres sont négatifs l'attraction coulombienne favorise la capture. Il en est de même lorsque les électrons sont capturés sur le niveau donneur puisque les centres sont alors positifs. Par contre lorsque les électrons sont capturés sur le niveau accepteur ou les trous sur le niveau donneur, les centres sont neutres. On a donc :

C_{nA} ou C_{pd} $\qquad$ C_{pA} ou C_{pd}

a) Lorsque $E_A < E_i$ (courbes 1.2.3. de la figure 2.19) d'après ce que nous avons vu au paragr. 2.6 les centres sont négatifs. La génération thermique se fait par l'intermédiaire du niveau E_A et la vitesse qui limite le phénomène est la vitesse d'émission des électrons (figure 2.20.a , il n'y a donc pas d'effet de la position de E_D.

b) Lorsque E_A E_i et E_D E_i les centres sont neutres, la génération thermique peut se faire par l'intermédiaire de l'un ou de l'autre des 2 niveaux. Elle se fait évidemment par l'intermédiaire du niveau le mieux centré (fig. 2.20.b et c), on observe donc un effet de E_D dès que $E_D - E_V > E_C - E_A$ (courbes 4 et 5 de la figure 2.19).

c) Lorsque E_A et $E_D > E_i$, les centres sont positifs, la génération se fait à partir du niveau E_D avec comme vitesse limitant le phénomène la vitesse d'émission des trous. La position du niveau E_D a donc un effet.

Les valeurs de vitesse de génération calculées montrent que lorsqu'un niveau n'est pas bien centré en milieu de BI, il contribue de façon négligeable à la fuite de la jonction en inverse. Son effet a toutes les chances d'être masqué par les autres composantes du courant de fuite (diffusion , courant de surface) ou par d'autres niveaux mieux centrés même si ces derniers sont en concentration très faible devant celle du niveau étudié. Ce sera le cas du platine comme nous le verrons.

2.7.2. Photocourant

L'étude du photocourant d'une jonction en inverse est un procédé d'investigation des niveaux profonds (Sah 1970). Elle permet en particulier de déterminer la position des niveaux.

Figure 2-17

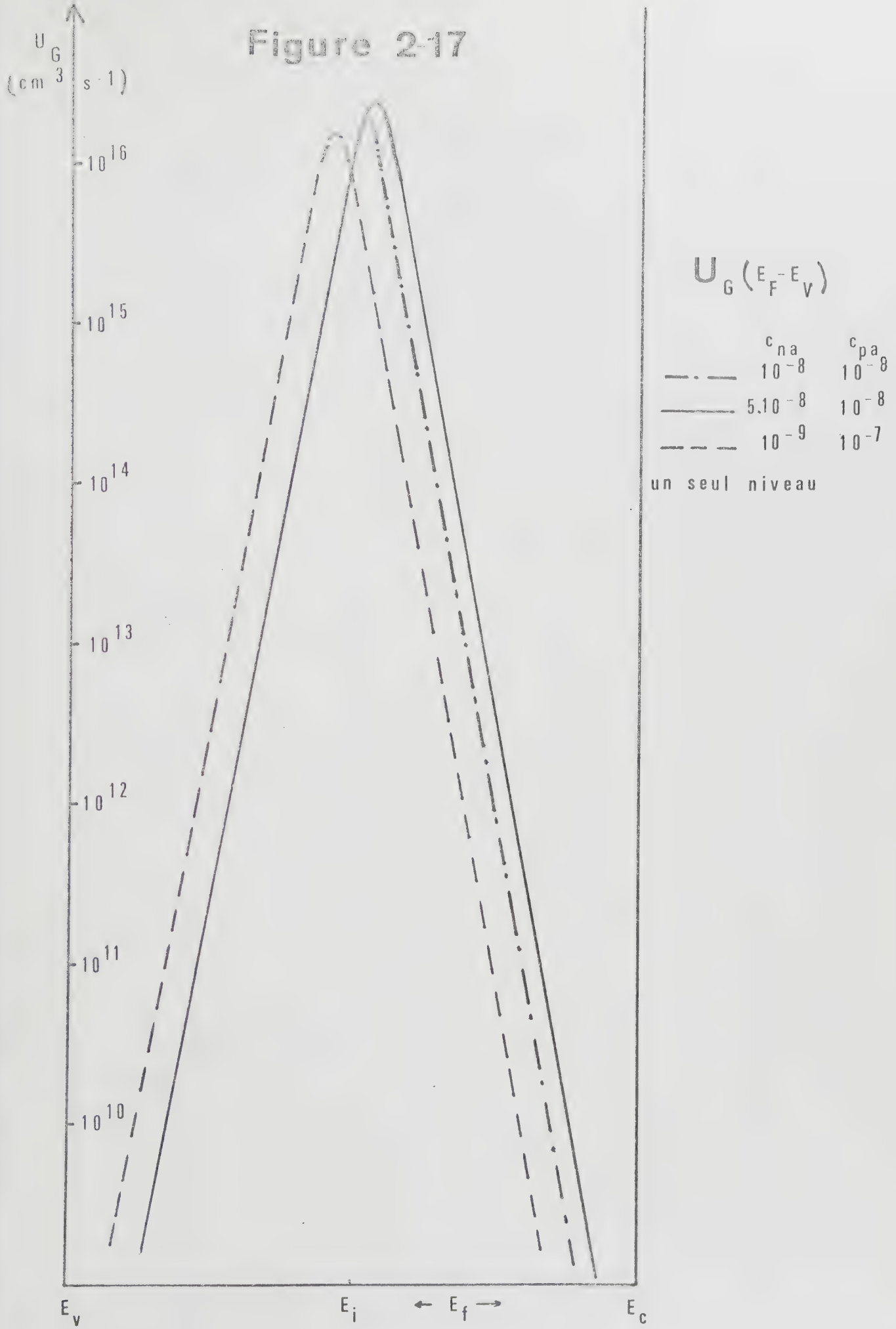
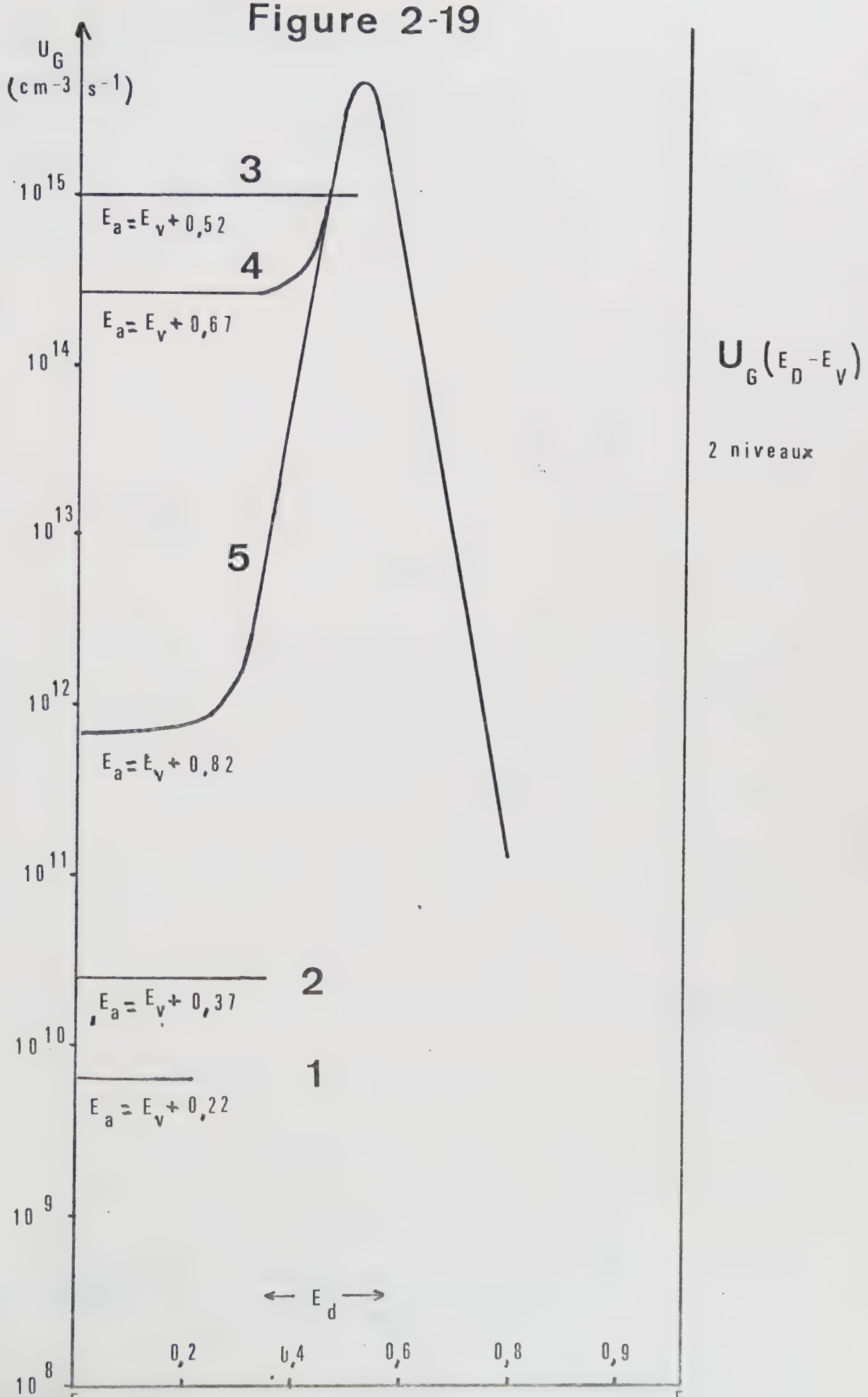

U_G ($cm^3 s^{-1}$)
10^{16}
10^{15}
10^{14}
10^{13}
10^{12}
10^{11}
10^{10}
E_v
E_i
E_f
E_c
$U_G(E_F-E_V)$
c_{na} c_{pa}
10^{-8} 10^{-8}
5.10^{-8} 10^{-8}
10^{-9} 10^{-7}
un seul niveau

Figure 2-19


U_G (cm^{-3} s^{-1})
10^{15}
10^{14}
10^{13}
10^{12}
10^{11}
10^{10}
10^{9}
10^{8}
3
$E_a = E_v + 0,52$
4
$E_a = E_v + 0,67$
5
$E_a = E_v + 0,82$
2
$E_a = E_v + 0,37$
1
$E_a = E_v + 0,22$
$\leftarrow E_d \rightarrow$
0,2
0,4
0,6
0,8
0,9
$U_G(E_D - E_V)$
2 niveaux

Prenons l'exemple d'un niveau accepteur dans la demi-bande supérieure d'après ce que nous avons vu au paragr. 2.6. le centre introduisant ce niveau est neutre dans la ZCE de la jonction. Si on éclaire la jonction avec une lumière monochromatique d'énergie $h\nu$ supérieure à $E_A - E_V$, la transition BV → niveau accepteur qui limitait le courant de génération se trouve facilitée et on observe une augmentation de courant inverse, puisque la transition niveau accepteur BC est relativement facile par excitation thermique (fig. 2.20)

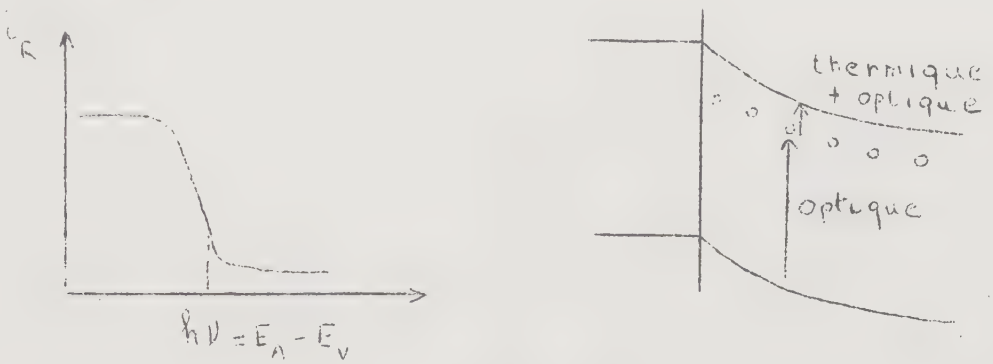


Figure 2.20

Pour calculer la vitesse de génération en régime permanent on écrit l'égalité des vitesses de transition entre la BV et le niveau et entre le niveau et la BC. On obtient une équation analogue à (2.20); à ceci près qu'y figurent également des vitesses de transition optique

$$C_{pa}\, N_T^{\circ}\, p_{1a} + \sigma_{op}\, N_T^{\circ}\, N_p = C_{na}\, N_T^{-}\, n_{1a} + \sigma_{on}\, N_T^{-}\, N_p \qquad (2.31)$$

N_p, flux de photons ($cm^{-2}\, s^{-1}$), σ_{op}, σ_{on} (cm^2) section efficace de capture pour la transition BV → niveau et niveau → BC. De cette équation et de la condition

$$N_T^{\circ} + N_T^{-} = N_T \qquad (2.32)$$

on tire N_T° ou N_T^{-} que l'on reporte dans l'expression de la vitesse de génération.

$$U_G = C_{pa}\, N_T^{\circ}\, p_{1a} + \sigma_{op}\, N_T^{\circ}\, N_p$$

$$U_G = \frac{(C_{pa}\, p_{1a} + \sigma_{op}\, N_T)\,(C_{na}\, n_{1a} + \sigma_{o1}\, N_p)}{C_{pa}\, p_{1a} + \sigma_{op}\, N_p + C_{na}\, n_{1a} + \sigma_{on}\, N_p}\, N_T \qquad (2.33)$$

$C_{pa}\, p_{1a}$ est très petit devant $C_{na}\, n_{1a}$ puisque $E_A - E_V > E_C - E_A$ et à basse température $C_{pa}\, p_{1a}$ peut être négligé, on a :

$$U_G = \frac{\sigma_{op} N_p (C_{na} n_{1a} + \sigma_{on} N_p)}{\sigma_{op} N_p + C_{na} n_{1a} + \sigma_{on} N_p} N_T \qquad (2.34)$$

Tant que l'énergie de la radiation monochromatique est inférieure à $E_a - E_v$, σ_{op} est nul donc U_G est très petit. Lorsque $h\nu$ devient supérieur à $E_a - E_v$, σ_{op} croit, on observe donc une augmentation du photocourant qui est relié à la vitesse de génération par :

$$I_{ph} = q\, S\, w\, U_G \qquad (2.35)$$

W épaisseur de la ZCE S aire de la jonction

Le seuil d'apparition du photocourant correspond donc à l'énergie comprise entre le niveau et la limite de bande la plus éloignée.

Ce résultat est tout à fait général :le tableau ci-dessous montre pour les différentes positions d'un niveau accepteur ou donneur dans la bande interdite l'état de charge des centres dans l'obscurité et l'effet de la radiation.

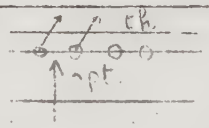
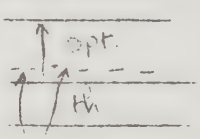
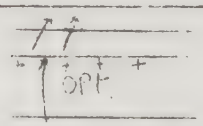
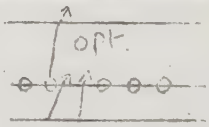
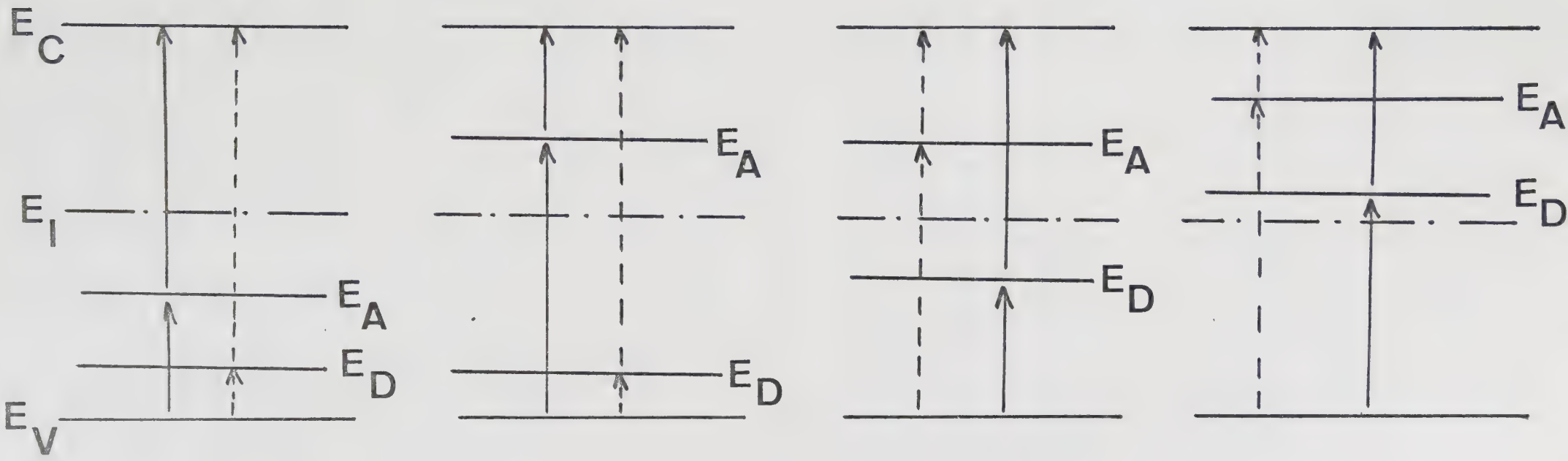
Niveau	Etat de charge dans l'obscurité	seuil	Effet de la radiation
accepteur $E_A > E_i$	0	$h\nu > E_A - E_V$	
accepteur $E_A < E_i$	–	$h\nu > E_C - E_a$	
donneur $E_D > E_i$	+	$h\nu > E_D - E_V$	
donneur $E_D < E_i$	0	$h\nu > E_c - E_D$	

Figure 2-20b


E_C
E_I
E_A
E_D
E_V
E_A
E_D
E_A
E_D
E_A
E_D
centre –
centre 0
centre 0
centre –
a
b
c
d

Chapitre 3

PROPRIETES DE DIFFUSION DU PLATINE DANS LE SILICIUM

Le platine peut être introduit dans le réseau du silicium par diffusion thermique à partir d'une source de platine déposée à la surface du cristal. Afin de déterminer les propriétés de diffusion du platine dans le siclium,nous avons mis au point deux méthodes de dosage radiochimique que nous avons appliquées à la détermination des profils de concentration dans une tranche de silicium homogène. Les résultats obtenus semblent montrer que le platine diffuse dans le silicium par un mécanisme complexe de type interstitiel-substitutionnel.

Nous allons tout d'abord décrire les techniques de dépôt et de diffusion du platine dans le silicium.

3.1. DEPOT DU PLATINE SUR LES TRANCHES

Nous avons choisi de déposer le platine à partir d'un bain de déplacement (méthode "electroless").

a) Préparation du bain :

- 25 cc d'une solution standard "Engelhard Immersion Platinium Solution" contenant 5 gr de platine par litre sont additionnés de 125 cc d'acide chlorydrique et complétés à 500 cc par de l'eau désionisée. Le bain est porté pendant au moins une heure avant l'immersion des tranches à une température de 65-70°C.

b) Nettoyage des tranches et dépôt

- Les tranches subissent avant dépôt des nettoyages rigoureux faisant intervenir alternativement des solvants (trichloréthylène - acétone) et des acides (FH, sulfo-nitrique). Elles sont placées ensuite sur un panier en téflon, trempées dans le FH pendant deux à trois minutes, puis plongées pendant quelques minutes dans le bain de dépôt. Il est nécessaire d'amorcer la réaction de dépôt en trempant des tranches témoins avant l'immersion des tranches à étudier. De plus, pour obtenir des dépôts homogènes, il est préférable de n'opérer que sur des tranches de même type et de même résistivité.

Après dépôt, on rince à l'eau désionisée puis à l'acétone, enfin on sèche sous jet d'air comprimé filtré.

3.2. DIFFUSION

Les diffusions sont effectuées dans des fours à enroulement chauffants. Les tranches sont placées sur un bateau et disposées dans un tube de quartz balayé par un gaz sec sous un débit de l'ordre de un litre par minute. Nous avons employé l'argon et l'azote : les résultats sont identiques avec ces deux gaz.

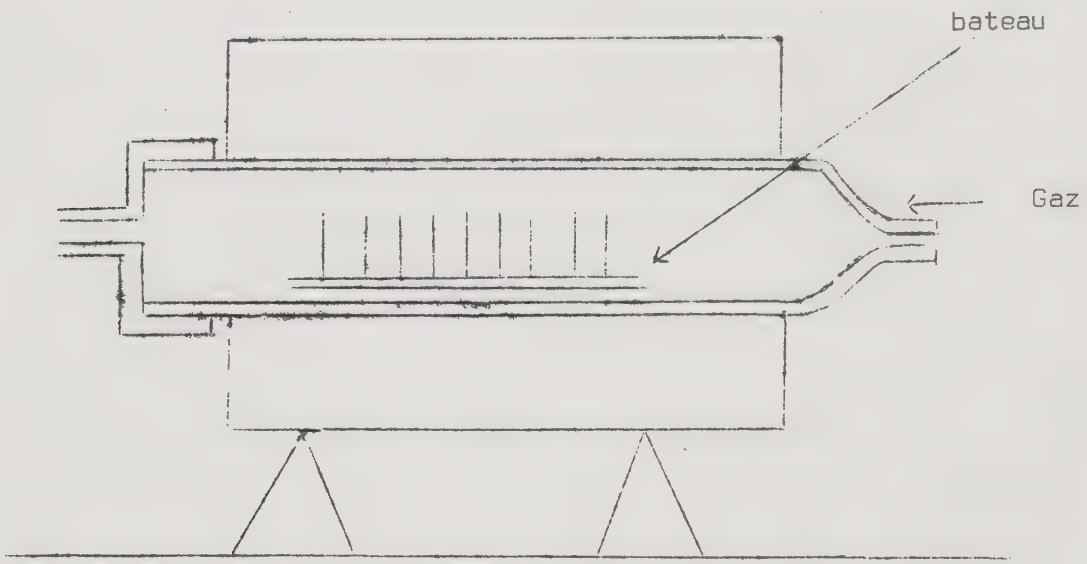


Figure 3.1

Les entrées et les sorties de four se font en laissant dérougir les tranches dans la zone froide du tube.

Les températures de diffusion utilisées vont de 900 à 1200° et les durées de diffusion de 1 à 65 heures.

Nous allons maintenant décrire les deux méthodes de dosage radiochimique du platine que nous avons mises au point : dans la première on diffuse un platine marqué dans la tranche de silicium à étudier dans la seconde la tranche est activée après diffusion du platine.

3.3. DOSAGE RADIOCHIMIQUE PAR DIFFUSION DE PLATINE MARQUE

Un bain de dépôt contenant du platine marqué par activation dans une pile est préparé. Les opérations de dépôts et de diffusion étant faites comme il est dit aux § 3.1 et 3.2, on procède à des attaques chimiques de la

tranche destinées à enlever des couches successives. La quantité de platine présente dans les bains d'attaque est déterminée par comptage. On en déduit le profil de concentration du platine dans la tranche.

3.3.1. Activation du platine

L'activation du platine donne naissance aux isotopes radioactifs suivants : Pt 191, Pt 193, Pt 195, Pt 197 et Au 199. Ce dernier isotope est particulièrement gênant pour deux raisons :

- les propriétés de diffusion de l'or dans le silicium sont différentes de celles du platine.
- l'or 199, étant très actif, masque l'activité des isotopes du platine,
- Il convient donc, après activation, de séparer l'or du platine

Etant donné la période relativement courte du Pt 197 (18 heures) en regard de la durée de préparation du bain : dépôt, diffusion, attaques des tranches, cet isotope n'a pu être compté. Le Pt 191 ayant une très faible probabilité de formation il ne reste que les isotopes Pt 193 et Pt 195. Ces derniers ont des périodes de l'ordre de quatre jours, (les valeurs données dans la littérature sont très dispersées) et émettent des rayons X d'énergie voisine de 70 keV. Les comptages ont été effectués dans ce domaine d'énergie en utilisant un cristal de détection à fenêtre mince.

Comme il n'est pas possible, pour des raisons de sécurité, d'activer directement le bain de dépôt platine, nous avons irradié en pile des feuilles ou des fils de platine de haute pureté (99,999%) qui nt ensuite servi à la préparation du bain de dépôt.

Les caractéristiques des irradiations effectuées sont données dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1

nature	flux	durée	témoins	activité
6,34 mg de fil de 300 µ de diamètre	10^{+13}	5 jours	10 µl 100 µl	67 15 coups/mn 70 365 coups/mn
18,45 mg de feuille de 10 µ d'épaisseur	$2.5.10^{12}$	7 jours	25 µ 90 µ	28 107 coups/mn 98 760 coups/mn

Le flux est exprimé en neutrons cm^{-2} s^{-1}

3.3.2. Préparation du bain de dépôt

Le platine est placé dans un appareil d'attaque et dissout dans l'eau régale bouillante. Cette opération est particulièrement lente (4 heures)sur le fil de 300 microns mais beaucoup plus rapide (20 mn) sur la feuille de 10 µ d'épaisseur.

La solution d'attaque est débarassée des ions nitriques qu'elle contenait par concentrations sucessives et reprise à l'acide chlorhydrique.

Pour séparer l'or du platine, le volume de la solution est ramené par évaporation à quelques cc puis étendu par environ 6 fois son volume d'eau . La solution est placée ensuite dans une ampoule à décontation dans laquelle on a versé un volume équivalent de diméthylbutylcétone. L'ampoule fermée est secouée puis, après décantation , on recueille la phase hydrosoluble contenant le platine. L'opération est renouvelée une seconde fois pour améliorer la séparation qui est contrôlée par comptage.

Pour constituer le bain de dépôt, la solution contenant le platine actif est versée dans une fiole jaugée de 100 cc, le volume est complété à 100 cc par addition d'une solution de 1/4 de Hcl 22° Baumé et de 3/4 d'eau.

3.3.3. Témoins et comptages

De ce bain de dépôt, on fait des prélèvements au moyen d'une seringue de Hamilton. Ceux-ci sont déposés sur des lamelles couvre objets de microscopie placées au fond de boîtes en polyéthylène . Les boîtes sont alors remplies de FH jusqu'à un niveau repéré . Le FH dissout la lamelle couvre-objet, ce qui assure une parfaite dispersion du prélèvement dans tout le bain d'acide. Ce procédé permet de déterminer l'activité des témoins dans la géométrie choisie pour les comptages .

Nous avons réalisé dans chaque cas deux prélèvements, de 10 et 100 µ environ. Nous constatons que les activités sont sensiblement dans le rapport des volumes. Nous avons choisi comme témoin de référence le témoin de 100 µl, l'erreur relative sur le volume prélevé étant plus faible.

Les activités sont déterminées en comptant pendant 1 à 5 mn, au moyen d'un sélecteur 400 canaux, le nombre de désintégrations dans une fenêtre d'énergie entourant le pic du platine voisin de 70 keV. Compte tenu de la décroissance de l'activité en fonction du temps , il est nécessaire de ramener les activités mesurées à un certain temps de référence. Pour celà l'activité des témoins a été suivie en fonction du temps, afin de déterminer les différentes périodes à utiliser dans les calculs (figures 3.2 et 3.3) montrent les décroissances observées pour les témoins. Les courbes expérimentales ont été approximé

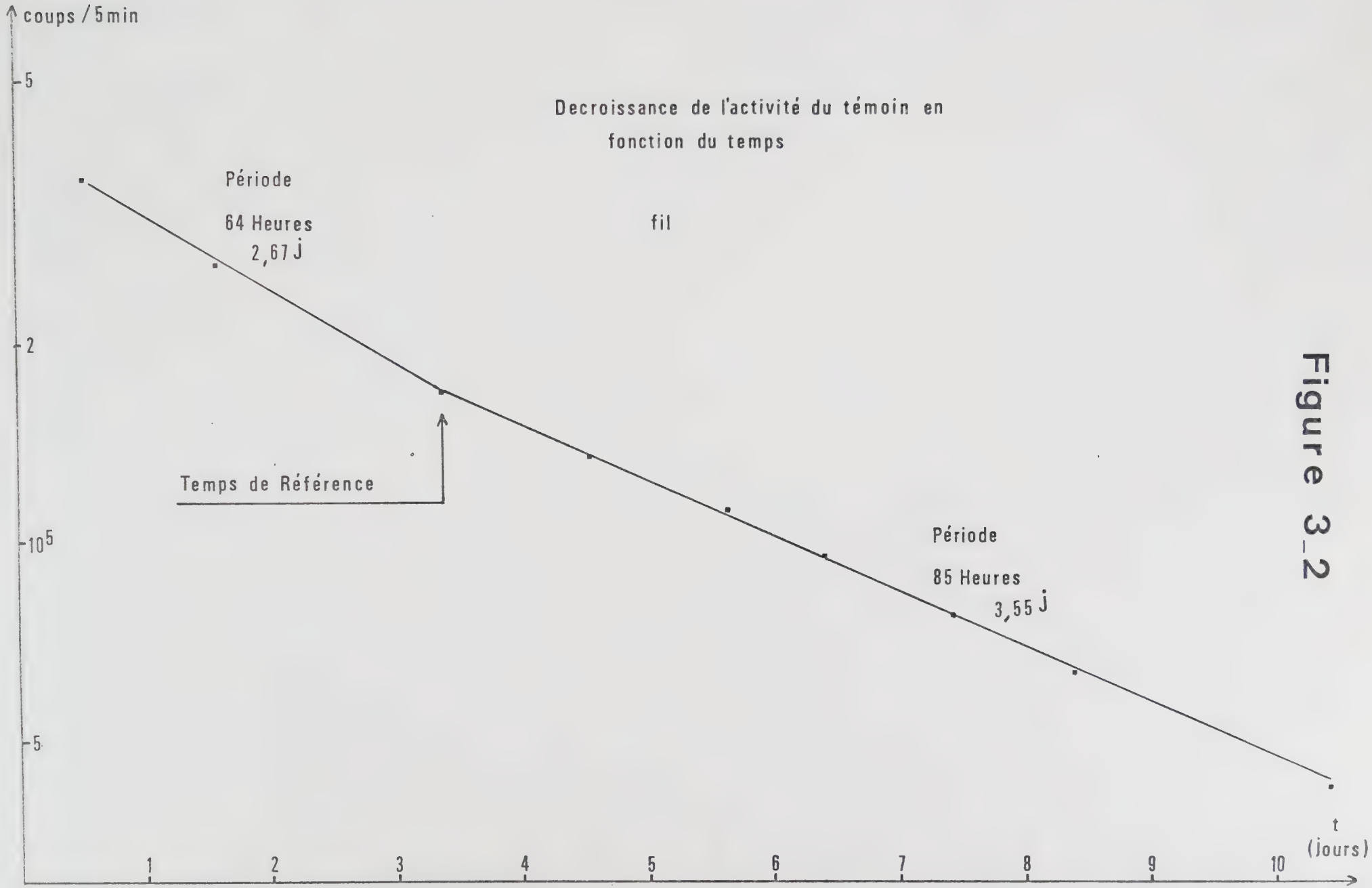

coups / 5 min
5
2
10^5
5
Decroissance de l'activité du témoin en fonction du temps
Période
64 Heures
2,67 j
fil
Temps de Référence
Période
85 Heures
3,55 j
t
(jours)
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10

Figure 3.2

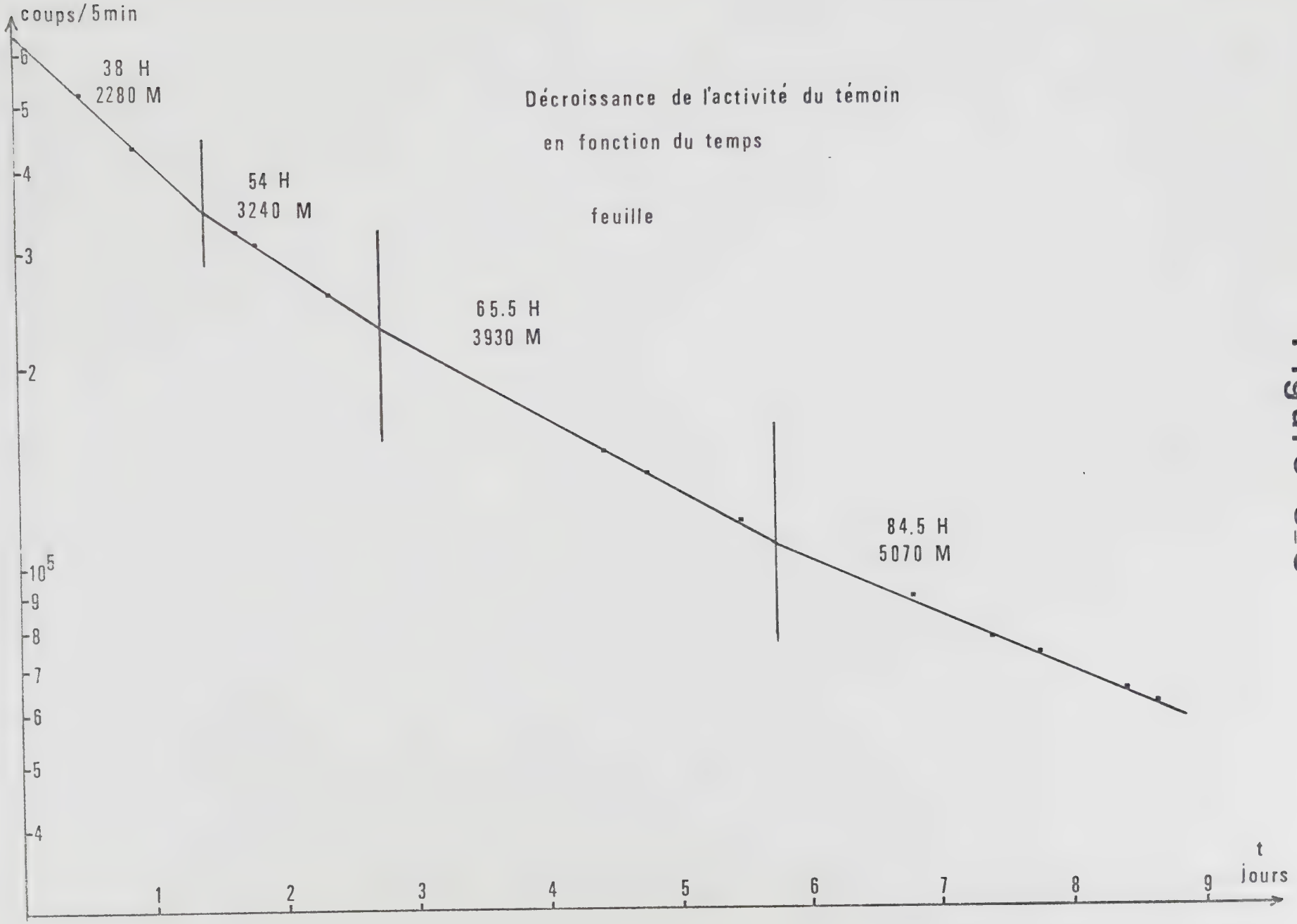

coups/5min
38 H
2280 M
54 H
3240 M
65.5 H
3930 M
84.5 H
5070 M
Décroissance de l'activité du témoin
en fonction du temps
feuille
6
5
4
3
2
10^5
9
8
7
6
5
4
1
2
3
4
5
6
7
8
9
t
jours

Figure 3_3

par des segments rectilignes correspondant à des périodes de 2,67 et 3,55 jours pour le fil, de 38 H, 54 H, 65,5 H(2,72 j) et 84,5 H (3,52 j) pour la feuille. Dans le cas du fil, les périodes de 38 et 54 h n'ont pas été observées, les expériences ayant commencé plus longtemps après la sortie de pile que dans le cas de la feuille.

3.3.4. Attaques chimiques

Pour tracer le profil de concentrations du platine dans une tranche, nous effectuons des attaques chimiques successives et comptons à chaque fois l'activité des bains d'attaque. Nous opérons de la façon suivante.

Après diffusion la tranche étudiée est placée dans un bain de FH pur pendant deux minutes, rincée à l'eau dionisée puis plongée dans une eau régale pendant 5 minutes dans le but d'attaquer le dépôt superficiel de platine restant après diffusion. La tranche est ensuite détourée par attaque chimique pour éliminer un éventuel effet de bord sur le profil de diffusion.

On procède alors à une mesure d'épaisseur et une pesée de la tranche. La tranche est ensuite plongée dans un bain d'attaque constitué par 10 volumes de HNO_3, 3 volumes de HF, 6 volumes d'acide acétique, ensuite dans de l'eau désionisée. Les activités du bain d'attaque et de rinçage sont comptées pendant 1 à 5 mn et additionnées pour déterminer la quantité de platine présente dans la couche enlevée. L'épaisseur de la couche enlevée est déterminée au moyen d'une nouvelle mesure d'épaisseur et d'une nouvelle pesée de la tranche. On suppose que l'attaque chimique se fait avec la même vitesse sur les deux faces de la tranche.

Nous avons préféré ce mode opératoire plutôt que d'effectuer des attaques sur une face, la tranche étant par exemple collée sur un simbleau. En effet l'activité des couches superficielles de la tranche est énorme et on risque alors une contamination du simbleau.

Il est également important que tous les comptages se fassent dans la même géométrie, c'est pourquoi les bains témoins, les bains d'attaques et les bains de rinçage sont contenus dans des boîtes en polyéthylène de géométrie bien définie. De plus le niveau du liquide dans ces boîtes a ramené à un niveau repère par addition éventuelle d'eau.

3.3.5. Détermination de la concentration en platine

Appelons :

P_{ti} : la concentration de platine dans la $i^{ème}$ couche enlevée

e_{i-1}, e_i, p_{i-1}, p_i les épaisseurs et les poids de la tranche avant et après la $i^{ème}$ attaque.

A_i et O_i le nombre de désintégrations par minute compté au temps t_i pour le bain d'attaque et le bain de rinçage correspondant à la i^e attaque.

Pour déterminer Pt_i, il faut tout d'abord ramener les activités A_i et O_i à un temps de référence t_o : le temps de référence t_o est choisi de la façon suivante : on détermine sur la courbe de décroissance du témoin (figures 3.2 et 3.3) la période T qui prédomine au temps t_i. Le temps t_o de référence est le temps à partir duquel cette période T est observée.

Les activités A'_i et O'_i ramenés à ce temps de référence sont données par :

$$A'_i + O'_i = (A_i + O_i) \exp\left(0{,}693 \frac{t_i - t_o}{T}\right) \qquad (3.1)$$

On repère sur la courbe de décroissance du témoin l'activité de celui-ci au temps t_o soit $A_T(t_o)$. Le nombre d'atomes de platine correspondant à une désintégration par minute au temps t_o est donné par :

$$N_{Pt} = \frac{v \times m \times 6{,}023.10^{23}}{195 \times A_T(t_o)} \qquad (3.2)$$

avec v : volume du prélèvement du témoin

m : masse de platine par unité de volume dans le prélèvement

195 : masse atomique du platine

$6{,}023.10^{23}$: nombre d'Avogadro

Finalement Pt_i va être déterminé de deux façons à partir des données sur l'épaisseur et des données sur les pesées :

$$Pt_i = N_{pt} \times \frac{(A'_i + O'_i)}{A_T(t_o)} \times \frac{1}{S \times \left(\frac{e_{i-1} - e_i}{2}\right)} \qquad (3.3)$$

où S est la surface de la tranche

$$Pt_i = N_{pt} \times \frac{(A'_i + O'_i)}{A_T(t_o)} \times \frac{1}{\frac{p_{i-1} - p_i}{2{,}33}} \qquad (3.4)$$

2,33 étant la masse spécifique du silicium.

Près des faces, la concentration en platine (Pt) décroit très rapidement en fonction de la profondeur x. Pour obtenir une bonne définition du profil de diffusion, les premières attaques sont très brèves de façon à n'enlever que 2 à 3 microns par face. A mesure que l'on se rapproche du centre de

la tranche le gradient $\frac{dPt}{dx}$ diminuant on enlève des épaisseurs plus importantes jusqu'à 15 µ par face.

Les attaques sont arrêtées lorsqu'on a enlevé 80 à 100 µ sur chaque face. L'épaisseur restante étant de 150 à 200 µ, la tranche est alors entièrement dissoute de façon à déterminer la concentration moyenne en platine dans la région centrale.

3.4. DOSAGE RADIOCHIMIQUE PAR ACTIVATION DES TRANCHES APRES DIFFUSION DU PLATINE

La détermination de la concentration du platine peut se faire également par activation des tranches après diffusion du platine. Apparemment plus simple, cette méthode comporte cependant des difficultés dues à la formation d'or actif. Il se forme en effet, non seulement de l'or Au 199 à partir du platine Pt 199 mais également de l'or Au 198 et Au 199 à partir des traces d'or présentent dans le bain de dépôt de platine. En effet l'or a une très grande section efficace de capture des neutrons et même en trace, il risque de masquer l'activité des descendants du platine.

Cet effet est représenté sur la figure 3.4. montrant le spectre d'énergie d'un prélèvement du bain de dépôt de platine après activation. Le pic le plus intense est celui de l'or Au 198 (411 keV) qui provient de l'activation des traces d'or. Les deux autres pics notables sont dus à l'or Au 199 mais ils peuvent provenir aussi bien du platine que des traces d'or. Nous avons choisi d'effectuer les comptages sur le pic 158 keV de l'or Au 199 en retranchant l'effet des traces d'or, soit par "stripping" soit par le calcul (voir plus loin).

3.4.1. Activation des tranches

Dans un container en aluminium, on place

. un témoin "platine", prélèvement de quelques µl du bain de dépôt de platine déposé sur papier filtre.

. un témoin "or" : prélèvement de quelques µl d'un bain de dépôt d'or.

. les tranches à étudier, ayant subi la diffusion de platine et ayant été détourées pour éviter les effets de bord.

L'activation a été faite sous un flux de 10^{14} neutrons cm^{-2} s^{-1} pendant 24 heures.

Après sortie de pile, un refroidissement de 3 jours est nécessaire pour assurer la décroissance de l'isotope Si 31, de période 170 mn qui risquerait de masquer l'activité de l'Au 199.

Les techniques d'attaque des tranches et de mesure des épaisseurs enlevées sont identiques à celles qui ont été décrites au § 3.3.4. Par contre, l'exploitation des données du comptage diffère par suite de l'effet perturbateur des traces d'or.

3.4.2. Exploitation des données du comptage

Deux méthodes peuvent être utilisées pour corriger les résultats du comptage de la contribution due aux traces d'or présentes dans le bain de dépôt de platine.

a) Correction par "stripping"

Le comptage est effectué pendant une minute sur le bain contenant du platine (bain correspondant au témoin ou bain d'attaque d'une tranche). On place alors sur le cristal détecteur la boite contenant le témoin d'or qui est compté en négatif pendant le temps nécessaire à la disparition du pic correspondant à l'or Au198. Cette disparition est suivie sur l'oscilloscope du sélecteur. La figure 3.5 représente l'aspect du spectre après stripping. Les pics de l'or Au 199 présents sur ce spectre correspondent bien maintenant au seul platine présent dans le bain étudié.

b) Correction par calcul

On utilise le spectre d'énergie du témoin "or" (voir figure 3.6).On compte le nombre de désintégrations sous les pics 158 keV de l'or Au 199 et 411 keV de l'or Au 198 . On calcule le rapport α de ces nombres :

$$\alpha = \left(\frac{A_{u\ 199}^{158}}{A_{u\ 198}^{411}} \right)_{Au}$$

Ce calcul a été effectué à plusieurs moments et nous avons trouvé une valeur moyenne :

$$\alpha \simeq 0{,}30$$

Pour calculer l'activité n due au platine seul dans un bain d'attaque ou un bain témoin, on compte le nombre de désintégrations sous les pics 158 et 411 keV : $(A_{u\ 199\ Pt}^{158})$ et $(A_{u\ 198\ Pt}^{411})$ et on écrit :

$$n = (A_{u\ 199\ Pt}^{158}) - \alpha\ (A_{u\ 198\ Pt}^{411}) \qquad (3.5)$$

La décroissance en fonction du temps de l'activité du pic $A_{u\ 199}^{158}$ est donnée sur la figure 3.7. Les segments rectilignes correspondent à trois périodes 1,75 j, 2,54 j et 3,06 j. Cette dernière valeur est en bon accord avec celle donnée dans la littérature.

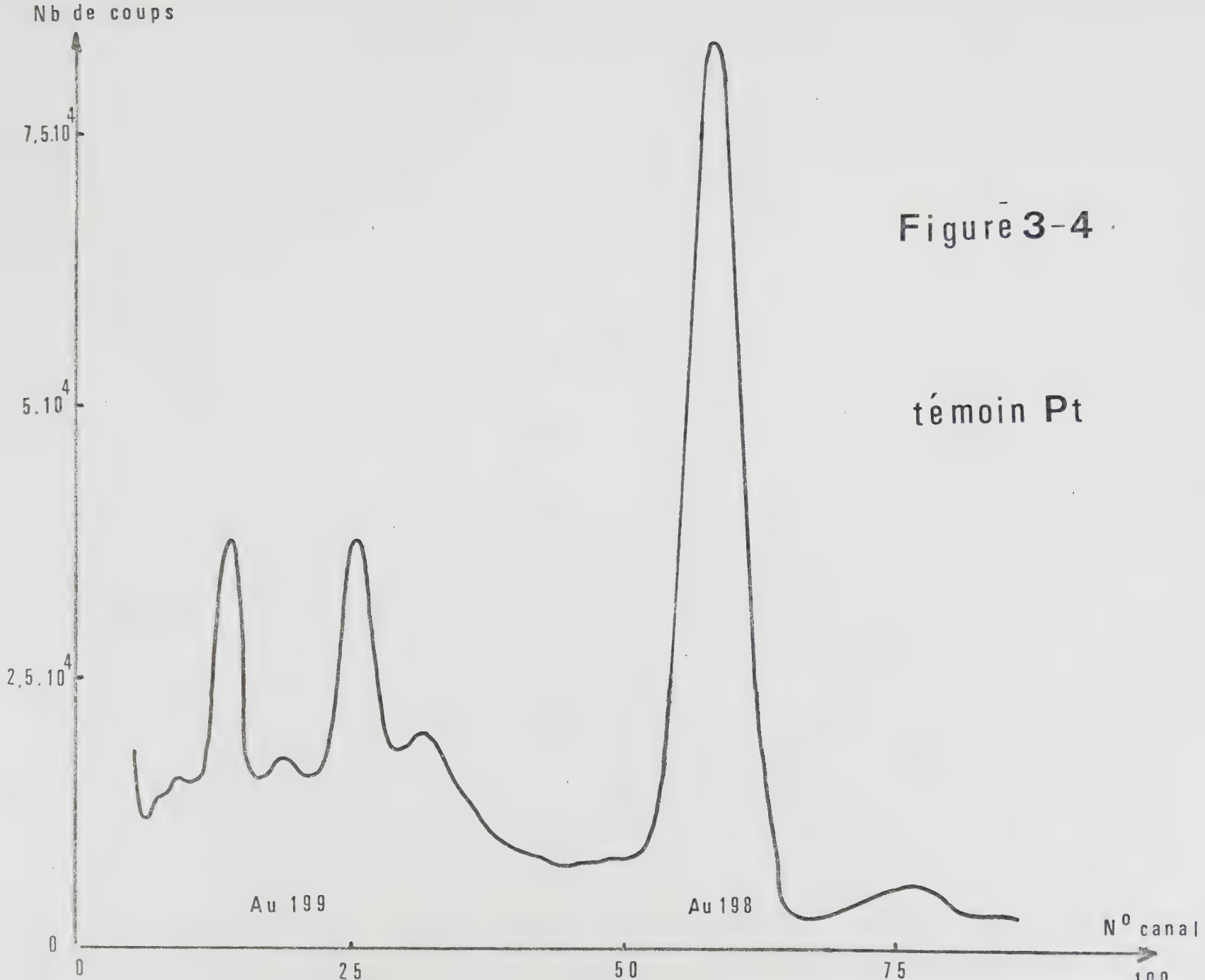


Figure 3-4

témoin Pt

Figure 3-5

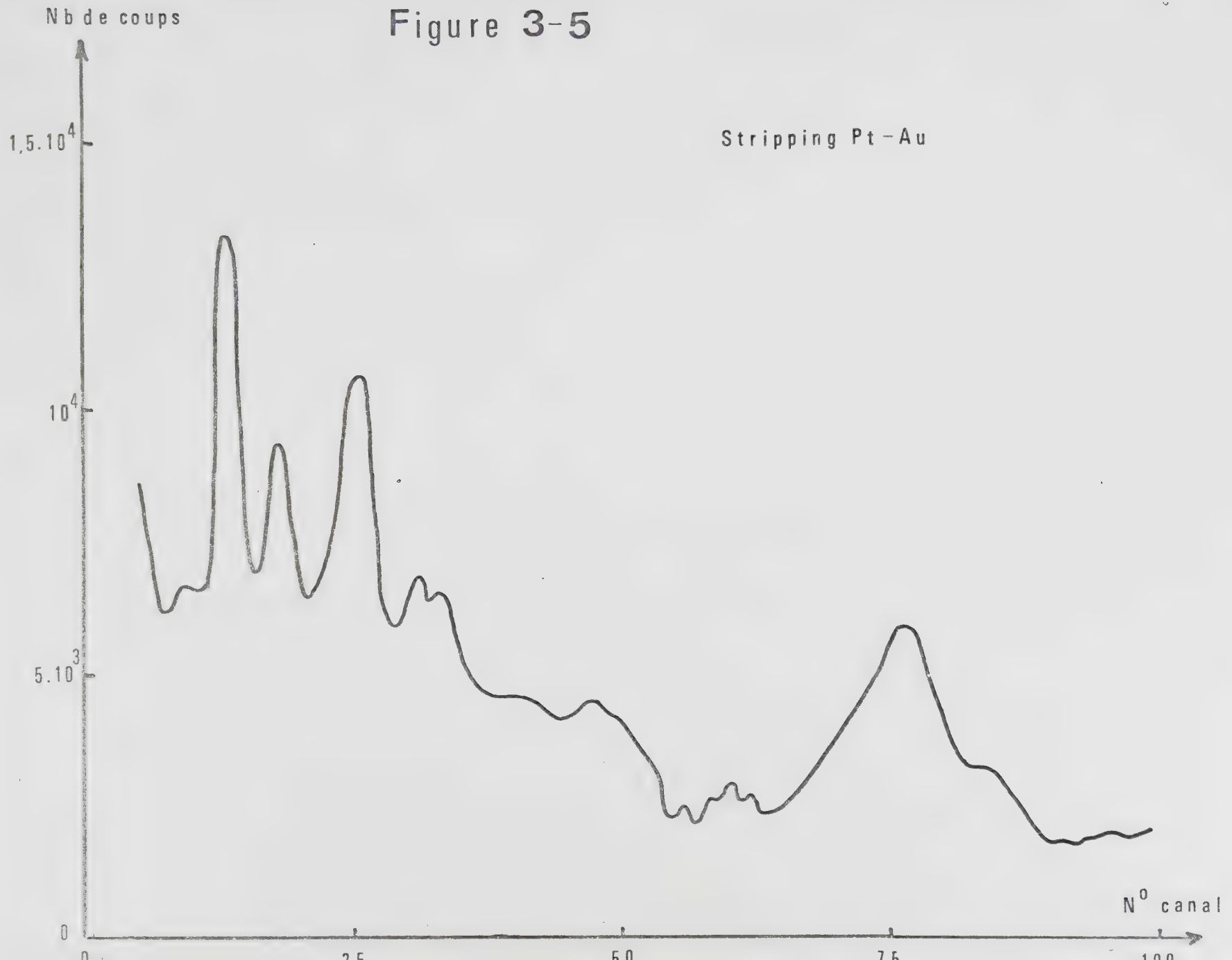
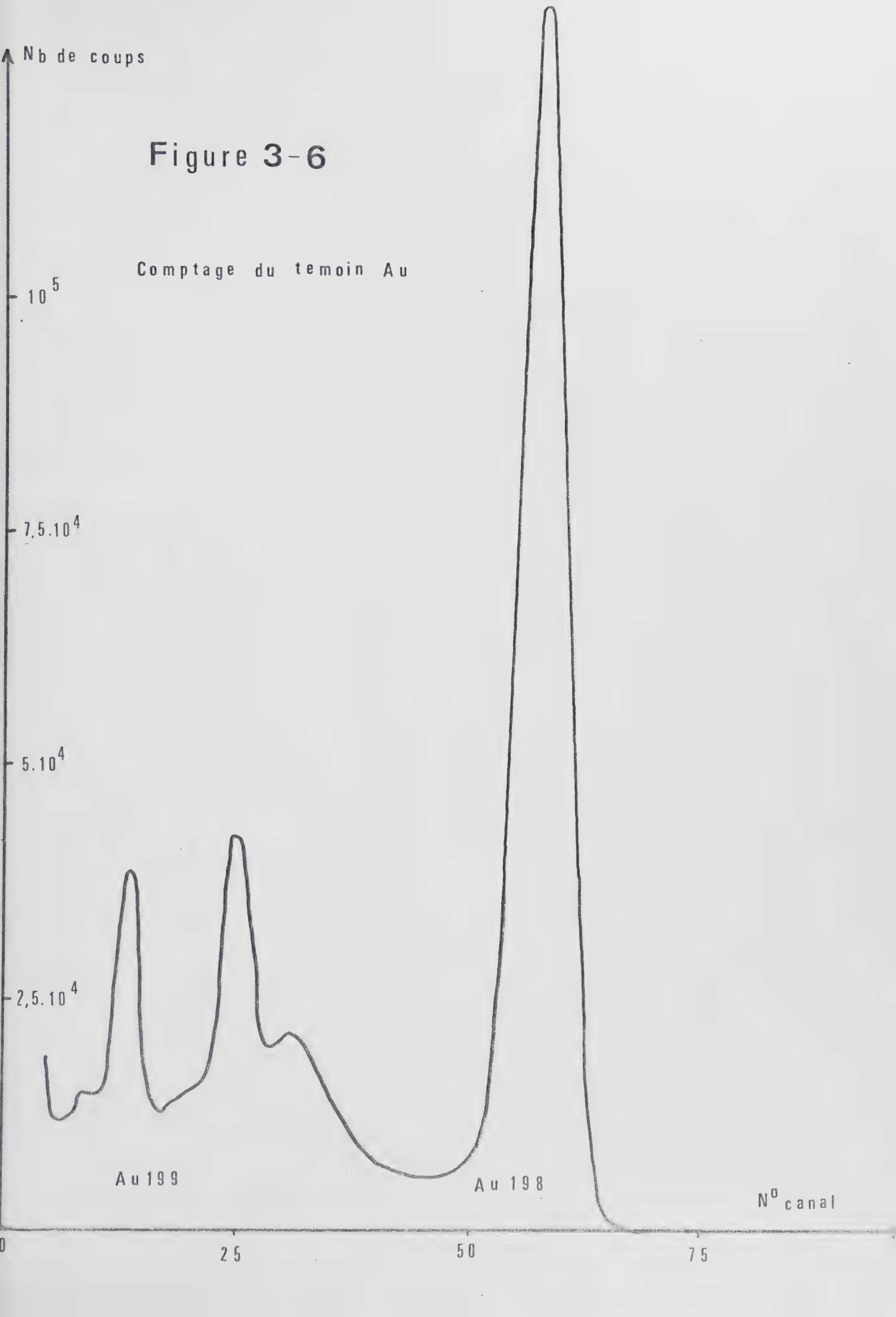

Nb de coups
1,5.10^4
10^4
5.10^3
0
Stripping Pt-Au
N° canal
0
25
50
75
100

Figure 3-6


Nb de coups
Comptage du temoin Au
10^5
7,5.10^4
5.10^4
2,5.10^4
Au 199
Au 198
N° canal
0
25
50
75

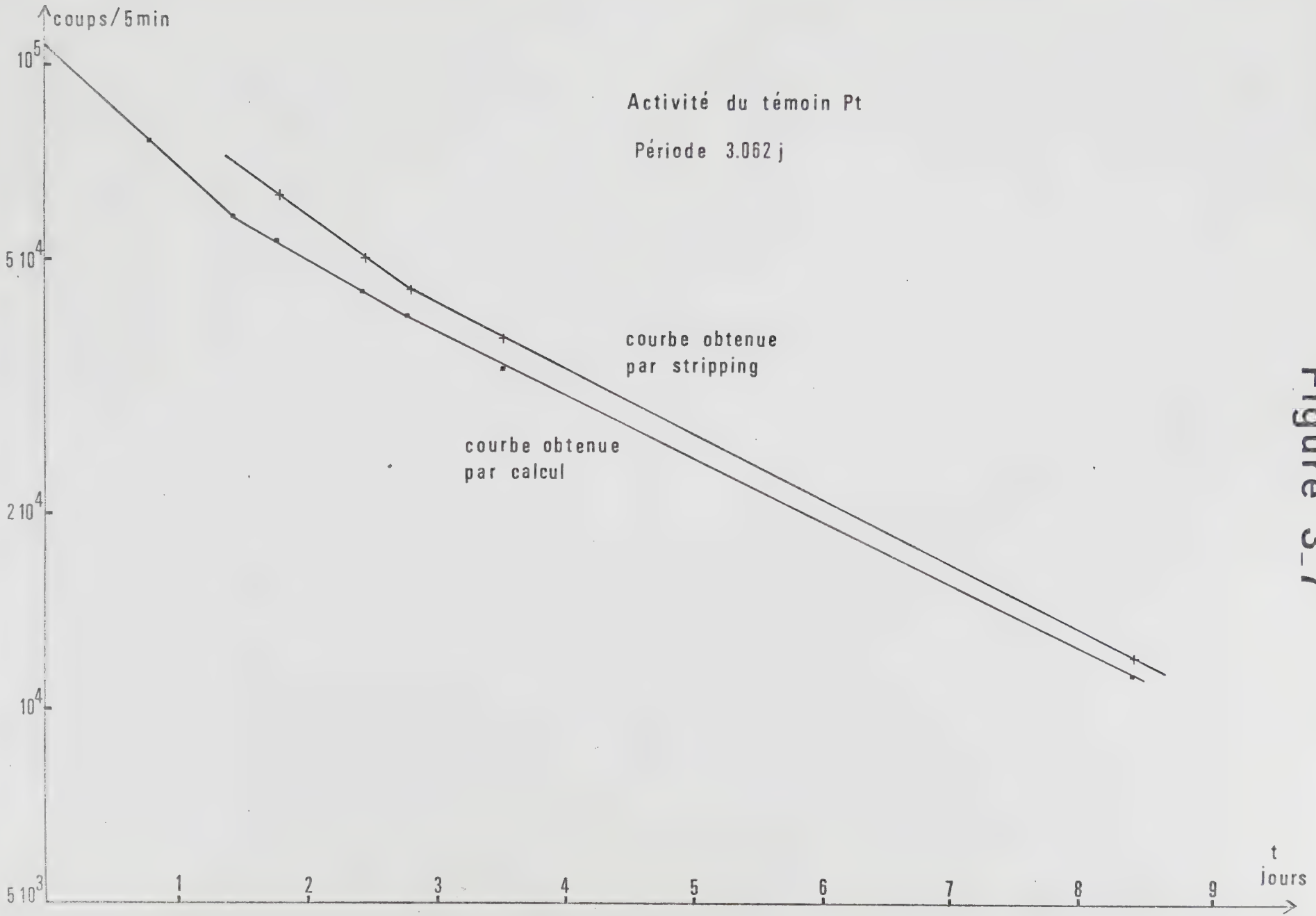

coups/5min
10^5
$5\,10^4$
$2\,10^4$
10^4
$5\,10^3$
Activité du témoin Pt
Période 3.062 j
courbe obtenue par stripping
courbe obtenue par calcul
1
2
3
4
5
6
7
8
9
t
jours

Figure 3-7

3.5. RESULTATS

L'exploitation des données fournies par les comptages nous permet de déterminer le profil de diffusion du platine dans la tranche, c'est-à-dire la concentration en platine Pt en fonction de la profondeur x mesurée à partir de la surface de la tranche. En fait, ce que nous déterminons c'est la concentration moyenne dans une couche enlevée, c'est pourquoi sur les figures 3.8 et 3.9, nous avons figuré des segments horizontaux représentant ces concentrations moyennes, la longueur du segment correspondant à l'épaisseur de la couche enlevée. Pour alléger les figures suivantes, nous avons interpollé les centres des segments . Les paliers horizontaux représentés au bout des profils de diffusion donnent la concentration en platine trouvée dans la région centrale de la tranche après dissolution totale, c'est-à-dire la valeur moyenne de Pt(x) dans l'épaisseur restante.

Trois séries d'expériences ont été menées, les deux premières utilisent la méthode de dosage par diffusion de platine marqué (cf. § 3.3), la troisième la méthode de dosage par activation des tranches après diffusion de platine.

3.5.1. 1ère série d'expériences

Deux types de diffusion ont été étudiées 1100°/1h et 880°/5h

1. Diffusion 1100°C/1heure

La concentration trouvée dans la couche superficielle est de l'ordre $10^{19} cm^{-3}$ et dès la seconde attaque on trouve des concentrations de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} (voir fig. 3.8). Le profil de diffusion présente donc une zone centrale où la concentration est à peu près uniforme et une brutale remontée de la concentration près de la surface. En ce qui concerne cette remontée de la concentration près des surfaces, on ne peut pas exclure à priori qu'elle soit due en partie à une couche de platine ou de siliciure de platine subsistant à la surface de la tranche malgré l'attaque à l'eau régale, et conduisant à une contamination du premier bain d'attaque. Pour les trois tranches étudiées de résistivité ou de type différent, les concentrations trouvées dans la région centrale sont très voisines (voir tableau 3.2)

Tableau 3.2.

type	résistivité	Pt
N	100 Ω . cm	$1,11.10^{16}$ cm^{-3}
N	1 Ω . cm	$1,46.10^{16}$ cm^{-3}
P	100 Ω . cm	$1,07.10^{16}$ cm^{-3}

2. Diffusion 880°/5 heures

La concentration trouvée dans les couches superficielles est de l'ordre de 10^{18} cm^{-3}, le profil de concentration est moins abrupt que pour les diffusions 1100°/1h. La concentration dans la région centrale est de l'ordre de $2,10^{15}$ cm^{-3} (voir fig. 3.9).

3.5.2. 2ème série d'expériences

Nous avons étudié des diffusions à 900, 1100 et 1200°C, pendant des durées allant de 1h à 27 h, sur des tranches issues de lingôts tirés Czokralski (CZ) et de lingots obtenus par fusion de zone (ZF) . Les caractéristiques des tranches et des diffusions étudiées sont rassemblées sur le tableau 3.3.

1. Diffusions à 900°C

Cinq durées de diffusion ont été étudiées : 1h, 2h, 5h, 10h et 27 h.Pour chaque durée de diffusion, une tranche CZ et une tranche ZF ont été mesurées.

Sur les figures 3.10 et 3.11, nous comparons pour un même type de matériau CZ ou ZF, les profils obtenus pour les différentes durées de diffusion étudiées. Sur les figures 3.12 à 3.16 nous comparons pour une même durée de diffusion les profils obtenus sur un matériau CZ et ZF.

On observe que :

a) la concentration de platine décroit dans tout le domaine exploré, c'est-à-dire jusqu'à environ 100 μ de la surface. Comme nous l'avons vu au paragr. 5.5.1., il convient de ne pas accorder trop de confiance aux résultats correspondants aux deux premiers bains d'attaque.

b) les profils de concentrations obtenus ont une allure semblable aux profils de concentrations d'or relevés par Will cox et La Chapelle (1964) après une diffusion de 16 minutes à 1097° dans un matériau exempt de dislocations.

c) les concentrations de platine à une même distance de la surface et pour une même durée de diffusion sont plus importantes dans un matériau ZF que dans un matériau CZ. Will cox et La Chapelle (1964) ont fait une observation semblable avec l'or. Ceci serait dû d'après ces auteurs à ce que le matériau ZF est plus disloqué.

d) la concentration obtenue après une diffusion de cinq heures est anormalement élevée aussi bien pour le matériau CZ que pour le matériau ZF.

Dans le tableau 3.3., nous avons fait figuré la concentration moyenne des tranches. Toutefois ces chiffres doivent être utilisés avec précaution. En effet, comme nous n'atteignons pas un palier de concentration au centre de la

Tableau 3.3.

Lingot	Tranche	Diffusion		Résistivité en Ω.cm	Concentration Pt au centre en cm^{-3}
		température	durée		
CZ type P	C1	900°	1 h	69	$5,9.10^{15}$
	C2	900°	2 h	62	$6,8.10^{15}$
	C3	900°	5 h	67	$3,5.10^{16}$
	C4	900°	10 h	63	$5,6.10^{15}$
	C5	900°	27 h	66	$1,22.10^{16}$
ZF type P	Z1	900°	1 h	45	$1,94.10^{16}$
	Z2	900°	2 h	58	10^{16}
	Z3	900°	5 h	40	$3,3.10^{16}$
	Z4	900°	10 h	60	$3,15.10^{16}$
	Z5	900°	27 h	47	$2,84.10^{16}$
ZF type N	N1	1100°C	1 h	2,3	$2,22.10^{16}$
	N2	1100°C	2 h	2,35	$2,78.10^{16}$
	N3	1100°C	5 h	2,5	$3,06.10^{16}$
	N4	1200°C	1 h	2,5	$6,49.10^{16}$
	N5	1200°C	2 h	2,32	$5,74.10^{16}$

Figure 3_8

Concentration en Pt en fonction de la distance à la surface

échantillon 100 Ω×cm P _ Diffusion 1100°C/1h

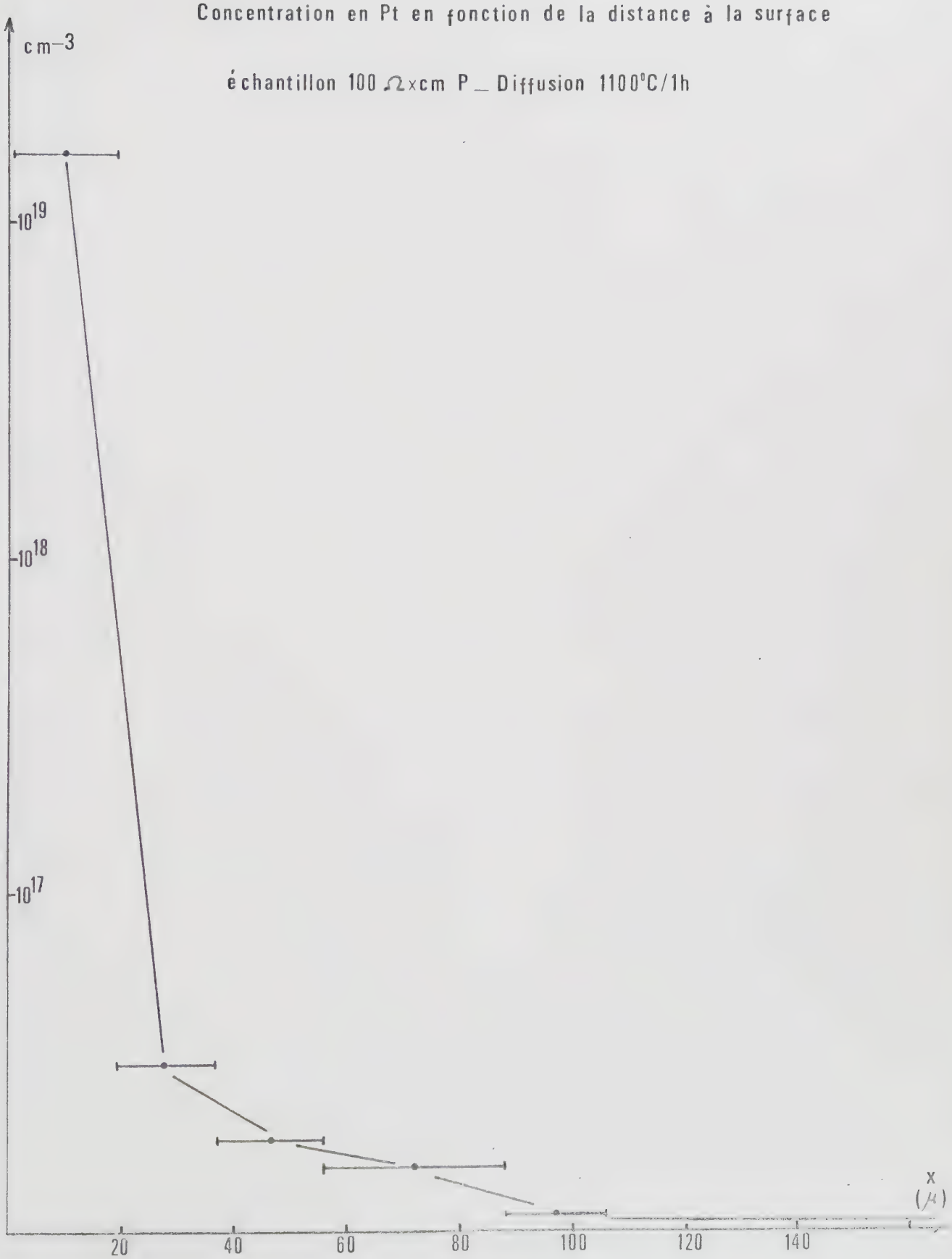


Figure 3_9

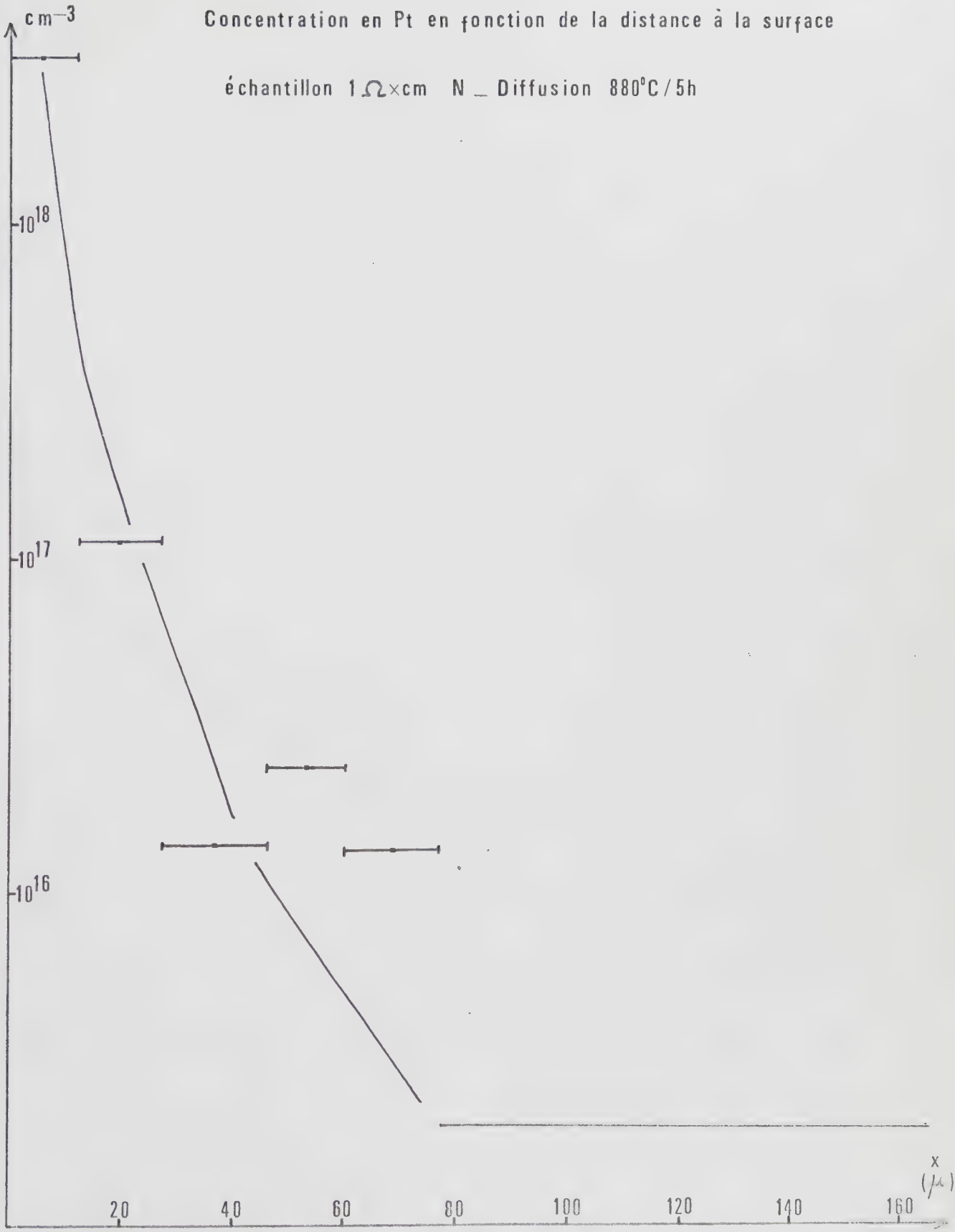

cm⁻³
Concentration en Pt en fonction de la distance à la surface
échantillon 1 Ω×cm N _ Diffusion 880°C / 5h
10¹⁸
10¹⁷
10¹⁶
20
40
60
80
100
120
140
160
x
(μ)

Figure 3-10

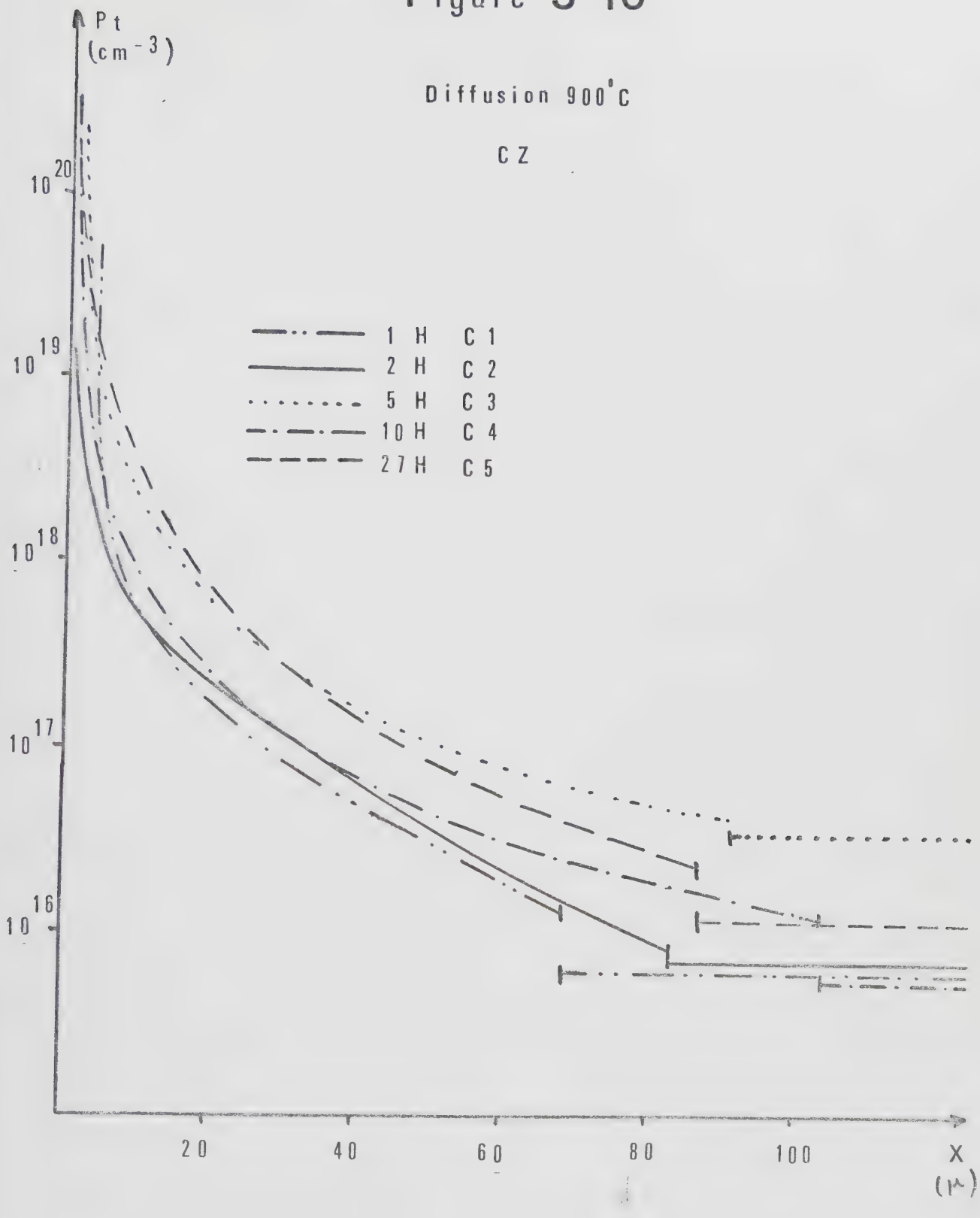

Pt
(cm⁻³)
Diffusion 900°C
CZ
10²⁰
10¹⁹
10¹⁸
10¹⁷
10¹⁶
1 H C 1
2 H C 2
5 H C 3
10 H C 4
27 H C 5
20
40
60
80
100
X
(μ)

Figure 3-11

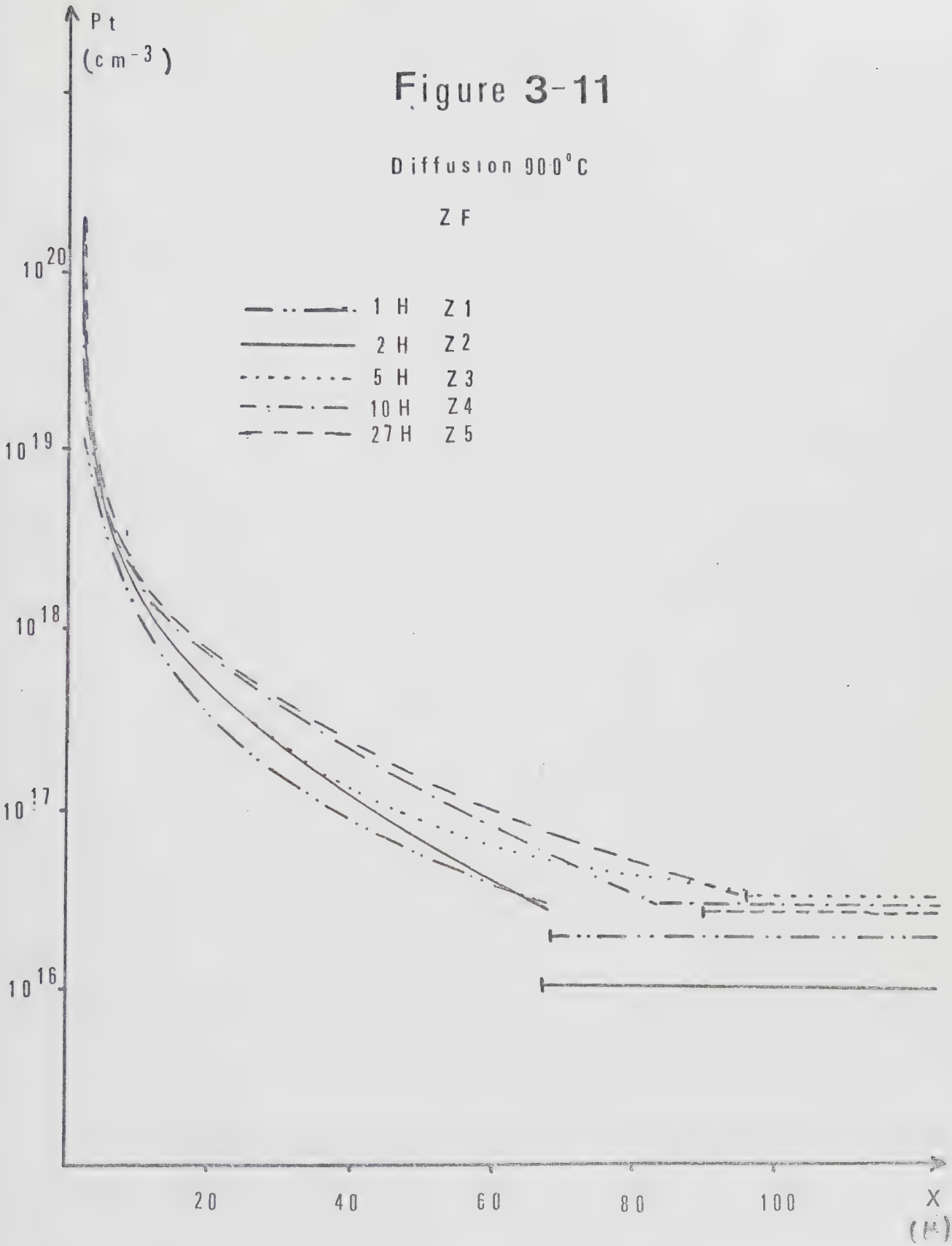

Diffusion 900°C
Z F
Pt
(cm⁻³)
10²⁰
10¹⁹
10¹⁸
10¹⁷
10¹⁶
1 H Z 1
2 H Z 2
5 H Z 3
10 H Z 4
27 H Z 5
20
40
60
80
100
X
(μ)

Figure 3-12

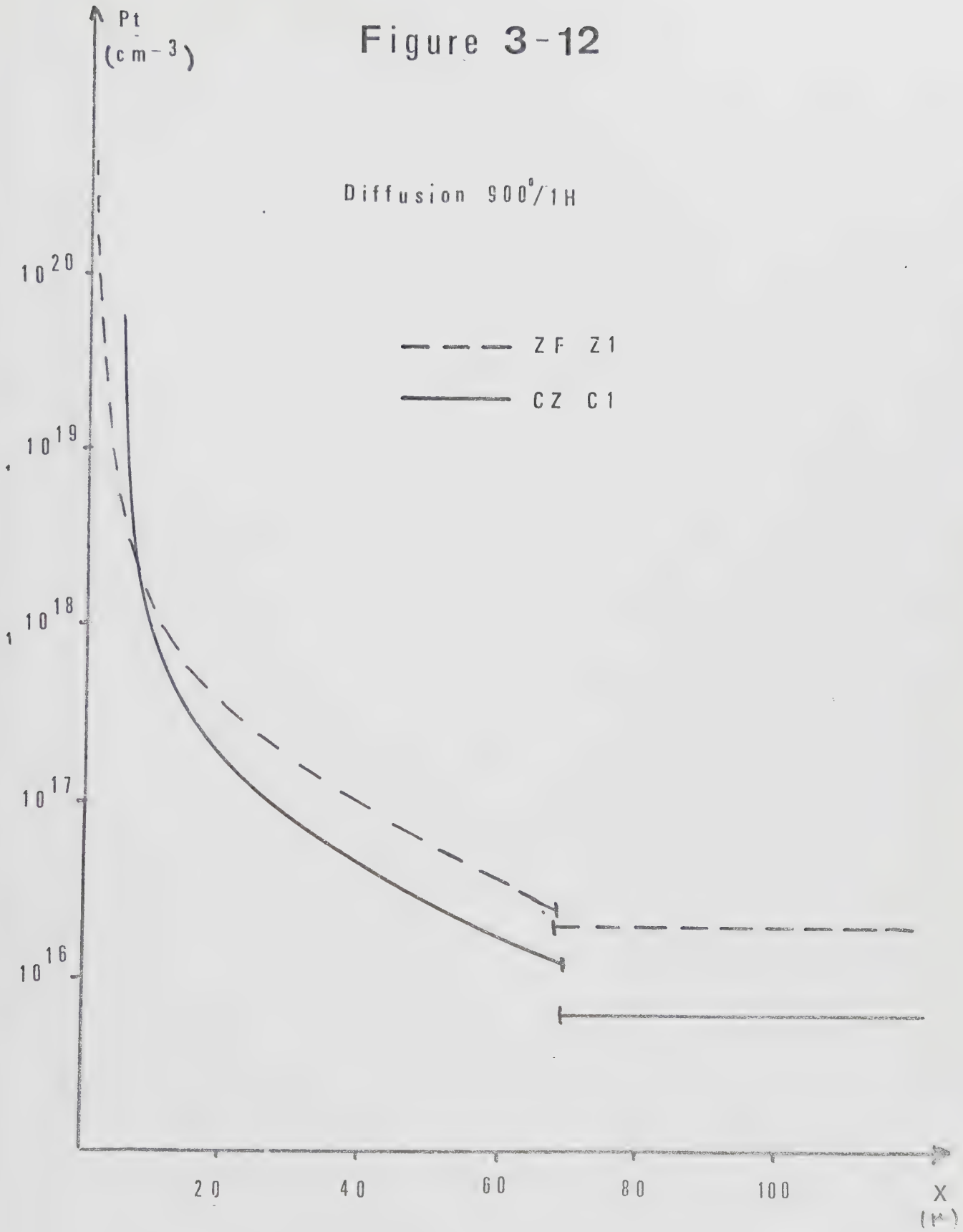

Pt
(cm-3)
Diffusion 900°/1H
ZF Z1
CZ C1
10^20
10^19
10^18
10^17
10^16
20
40
60
80
100
X
(μ)

Figure 3-13

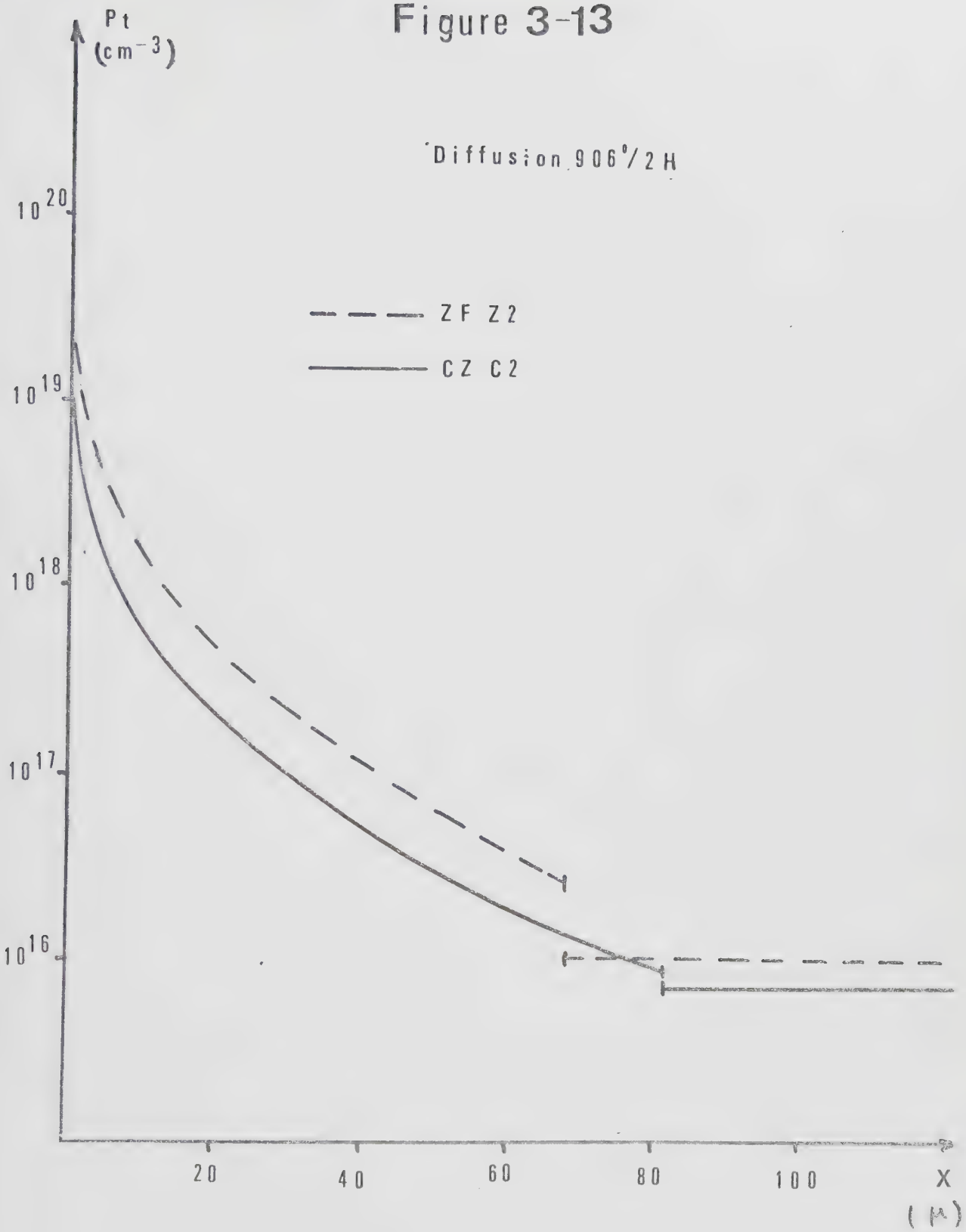

Pt
(cm⁻³)
Diffusion 906°/2H
ZF Z2
CZ C2
10²⁰
10¹⁹
10¹⁸
10¹⁷
10¹⁶
20
40
60
80
100
X
(μ)

Figure 3-14

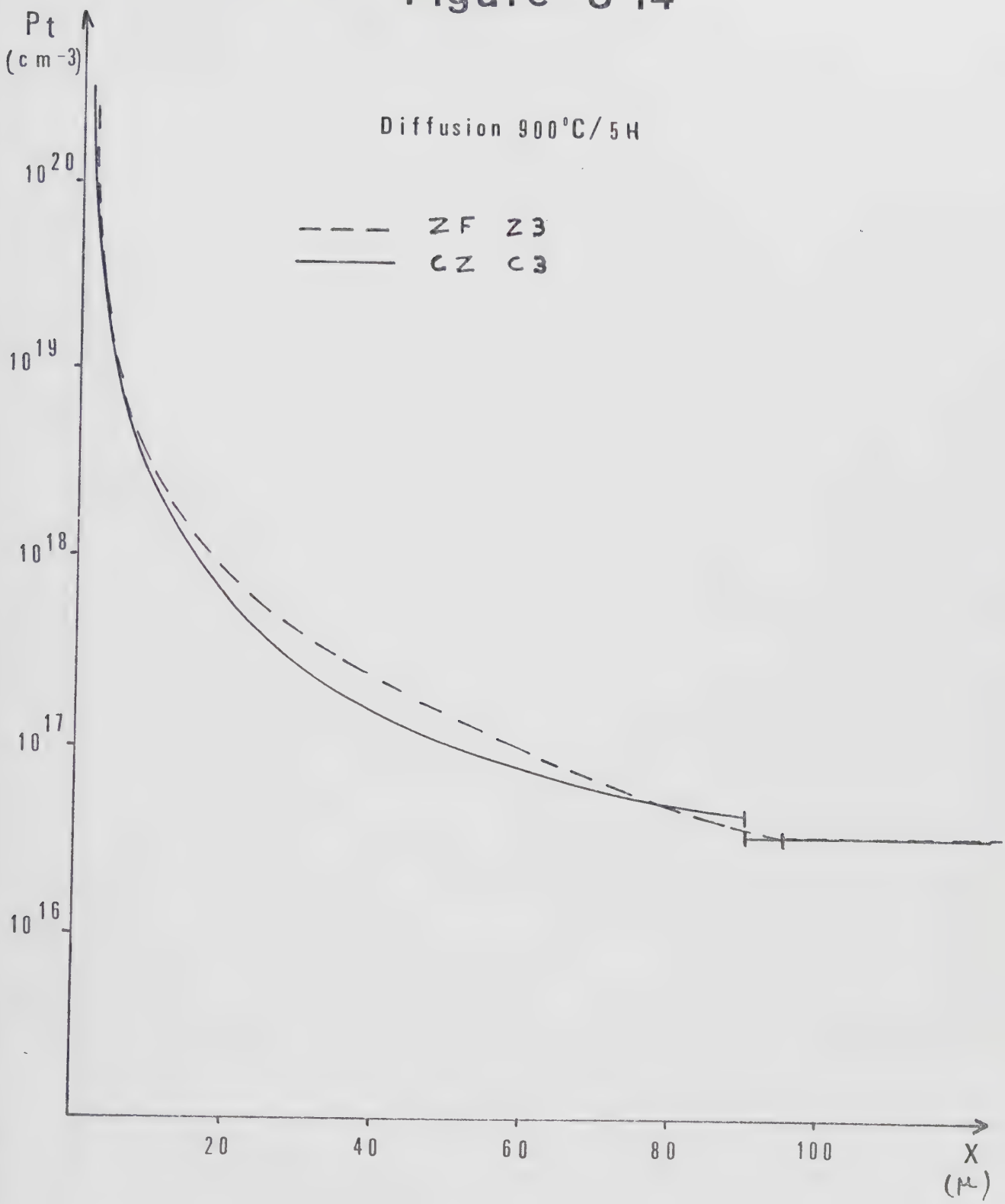

Pt
(cm-3)
Diffusion 900°C/5H
ZF Z3
CZ C3
10^20
10^19
10^18
10^17
10^16
20
40
60
80
100
X
(μ)

Figure 3-15

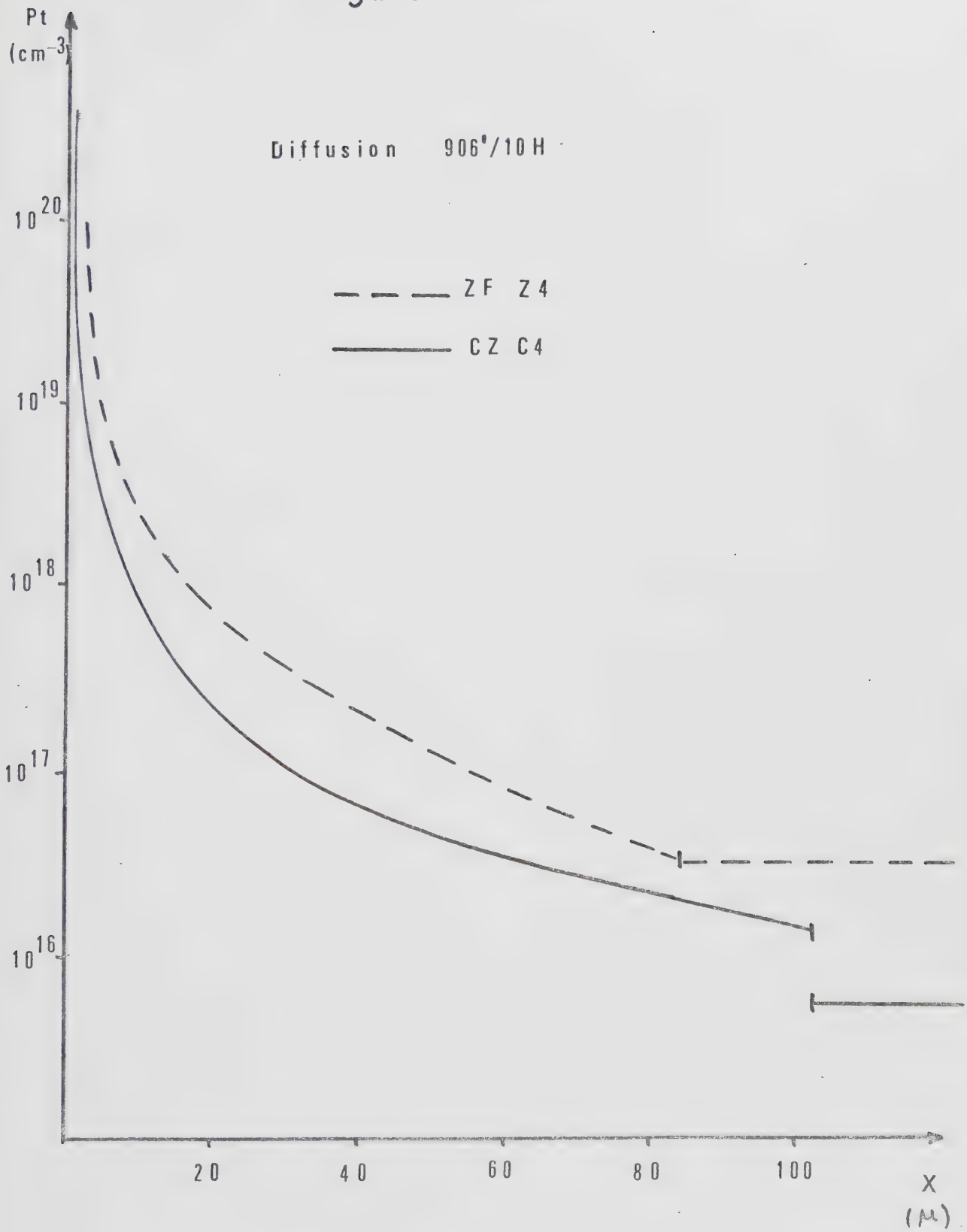
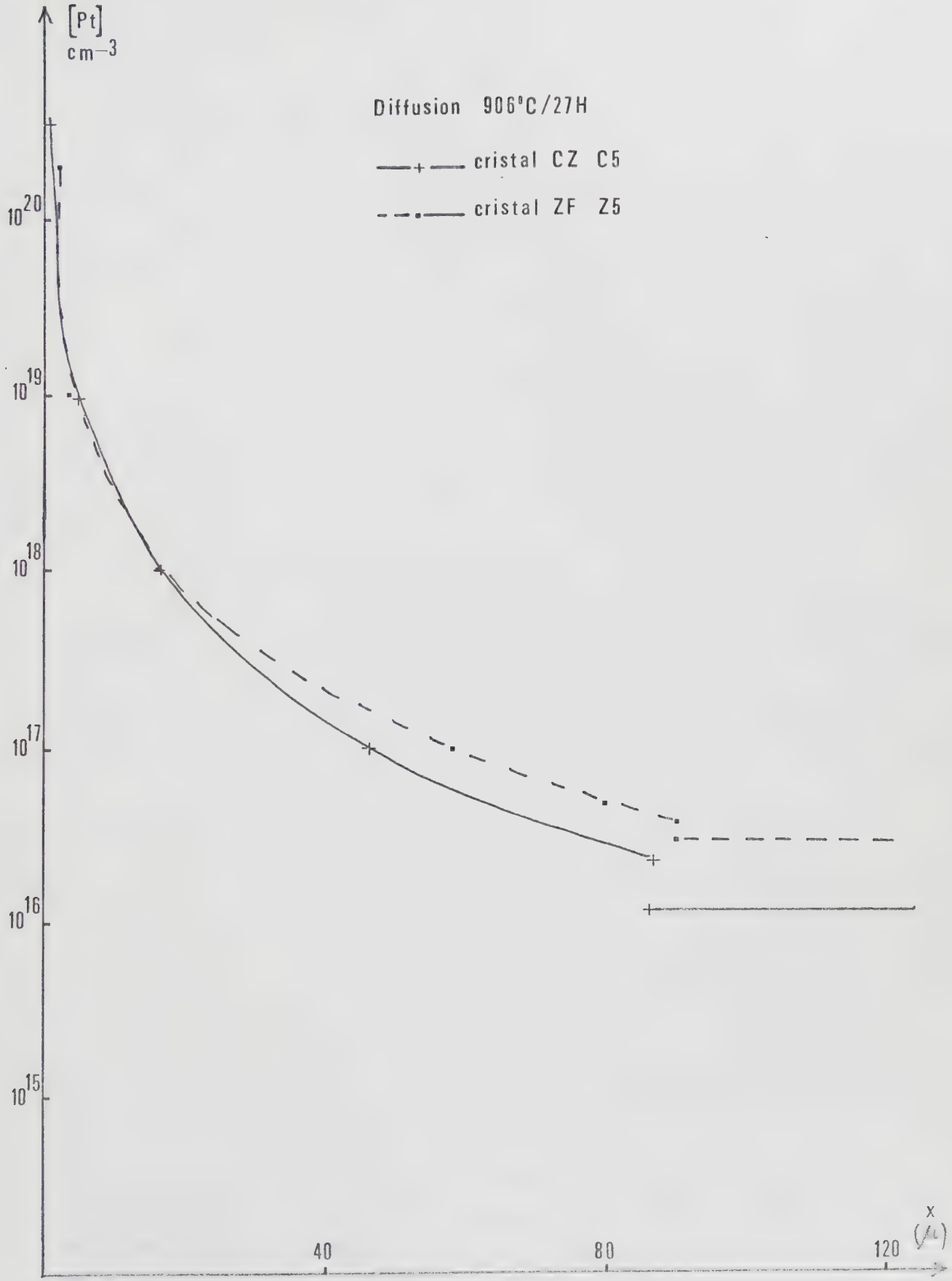

Pt
(cm⁻³)
Diffusion 906°/10 H
ZF Z4
CZ C4
10²⁰
10¹⁹
10¹⁸
10¹⁷
10¹⁶
20
40
60
80
100
X
(μ)

Figure 3_16


[Pt]
cm−3
Diffusion 906°C/27H
cristal CZ C5
cristal ZF Z5
10^20
10^19
10^18
10^17
10^16
10^15
40
80
120
X
(μ)

tranche, la concentration moyenne trouvée dépend autant du type de diffusion effectuée que de l'épaisseur enlevée au moment de la dissolution totale de la tranche.

2. Diffusions à 1100 et 1100°C

Les résultats sont donnés sur les figures 3.17 et 3.18 . Les tranches étudiées sont de type N et proviennent d'un lingot obtenu par fusion de zone.

Comme dans la 1ère série d'expériences, on constate que les profils obtenus pour des températures de diffusion élevées sont caractérisés :

a) par un large palier de concentration au centre de la tranche ($x > 20\ \mu$)

b) par une brutale remontée de la concentration près de la surface ($x < 20\mu$)

Ces profils rappellent les profils obtenus par Sprokel et Fairfield (1965

On constate également que la concentration au centre de la tranche augmente légèrement avec la durée de diffusion : Plusieurs auteurs (Sprokel et Fairfield,1965, Lambert, 1971, Martin et Hass 1966) ont fait des observations semblables pour l'or.

3.5.3. 3ème série d'expériences

Cette série a porté d'une part sur des tranches de caractéristiques voisines de celle de la 2ème série ainsi que sur des échantillons sur lesquels des mesures d'effet Hall ont été effectuées (voir chapitre 4) (de façon à comparer la concentration du platine déterminée par dosage radiochimique et déduite de mesures électriques). Le tableau 3.4. rassemble les caractéristiques des matériaux et des diffusions étudiés.

1. Résultats obtenus avec les tranches

La figure 3.19 donne les profils obtenus pour des diffusions à 900°C et la figure 3.20 les profils obtenus pour des diffusions à 1100°C. On constate :

a) pour les diffusions à 900°, une décroissance de la concentration en platine jusqu'à 60.70 μ de la surface. Un palier de concentration apparaît toutefois pour la plus longue durée de diffusion (65 h)

b) pour les diffusions à 1100°, on observe toujours un large palier de concentration au centre de la tranche, cette concentration croissant légèrement avec la durée de diffusion (voir tableau 3.4).

Nota : Les tranches étudiées avaient subi un rodage de 5 μ sur chaque face avant activation en pile, ce qui explique que les concentrations trouvées pour les 1ères attaques soient de l'ordre de $10^{17} - 10^{18}\ cm^{-3}$. Ceci confirme que les remontées de concentrations en surface jusqu'à $10^{19} - 10^{20}\ cm^{-3}$ trouvées dans les deux premières séries d'expériences sont bien dues à une contamination des premiers bains d'attaque par du platine non diffusé.

2. Echantillons étudiés en effet Hall

Comme nous le verrons au chapitre 4, les échantillons destinés aux mesures d'effet Hall sont découpés dans les tranches ayant subi après diffusion du platine un rodage afin d'enlever 30 à 40 µ sur chaque face. La concentration peut donc être considérée comme sensiblement uniforme dans tout le matériau. Après mesure électrique l'échantillon est de nouveau découpé pour faire disparaître les métallisations des prises de contact puis activé en pile.

Avant de déterminer la concentration de platine, on procède à deux attaques chimiques superficielles afin d'éliminer une éventuelle contamination de l'échantillon à la sortie du container d'irradiation .

Les concentrations trouvées sont reportées sur le tableau 3.4. Elles sont en bon accord avec les concentrations déduites des mesures électriques (voir tableau 4.1.)

3.6. DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

De l'ensemble des résultats décrits, il semble se dégager les observations suivantes .

1°) à 900°C et pour les durées de diffusion inférieures à 25 heures, la concentration en platine décroît de façon monotone depuis la surface jusqu'au centre de la tranche, on n'observe pas de plateau de concentration au centre de la tranche. De plus, les résultats sont dispersés et peu reproductibles.

2°) à 900°C, pour des diffusions longues (60 h) de même qu'à 1000, 1100 , 1200° C pour des diffusions de l'ordre de quelques heures, on observe une rapide décroissance de la concentration au voisinage de la surface (jusqu'à 20µ) puis un large plateau de concentration au centre de la tranche. L'ordonnée du plateau augmente avec la température de diffusion et pour une même température avec la durée de diffusion.

Ces différentes observations rappellent les résultats rapportés pour l'or dans le silicium par quelques auteurs (Sprokel et Fairfield, 1965, Martin 1966, à ceci près que pour l'or le plateau de concentration est obtenu même pour des températures de diffusion de 700°C à 800°C. Cette similitude de comportement nous a conduit à tenter d'interpréter nos résultats expérimentaux au moyen du modèle de diffusion interstitiel-substitutionnel que plusieurs auteurs :Wilcox et Lachapelle (1964) Hundley-Willoughby (1970) Lambert (1971) ont utilisé pour l'or. Rappelons tout d'abord ce modèle.

3.6.1. Modèle de diffusion interstitiel-substitutionnel

Nous allons décrire ce modèle qui a été proposé initialement par Frank

Tableau 3.4.

N°	type	diffusion		Résistivité	Concentration
		température	durée	en Ω.cm	Pt au centre en cm^{-3}
P1	P	900°	5 H	60	$6,2\ 10^{15}$
P2	P	900°	10 H	60	$1,2.10^{15}$
P3	P	900°	20 H	60	$1,5.10^{15}$
P4	P	900°	65 H	60	$1,6.10^{15}$
N11	N	1100°	1 H	2	$8,9.10^{15}$
N12	N	1100°	2 H	2	$1,0.10^{16}$
N13	N	1100°	5 H	2	$1,5.10^{16}$
PH16	P	1100°	2 H	0,3	$1,65.10^{16}$
PH11	P	1100°	2 H	0,8	$1,61.10^{16}$
PH12	P	1100°	2 H	2,2	$9,6\ .10^{15}$

Fig 3-17

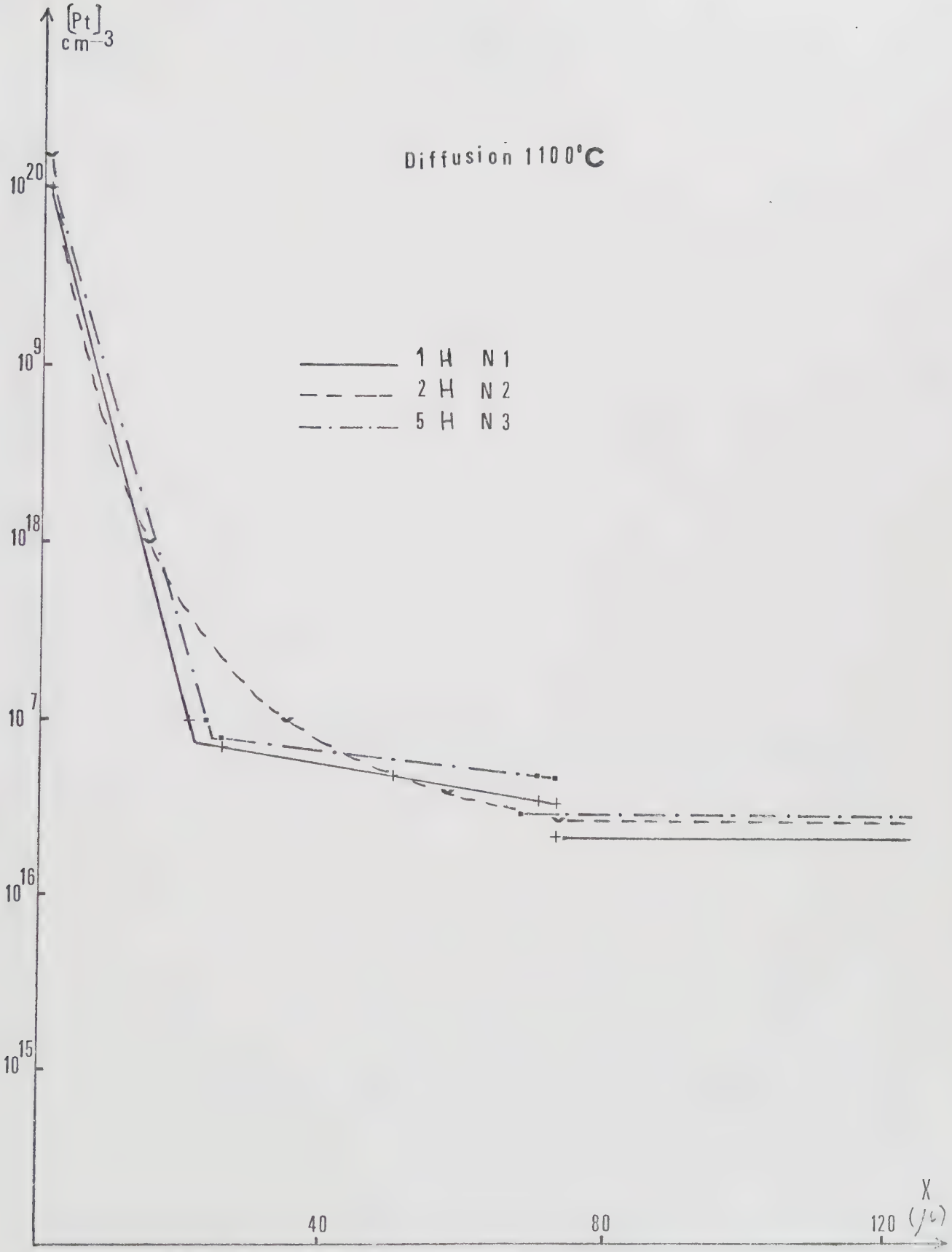

[Pt]
cm⁻³
Diffusion 1100°C
10²⁰
10⁹
10¹⁸
10⁷
10¹⁶
10¹⁵
1 H N1
2 H N2
5 H N3
40
80
120
X
(µ)

Figure 3-18

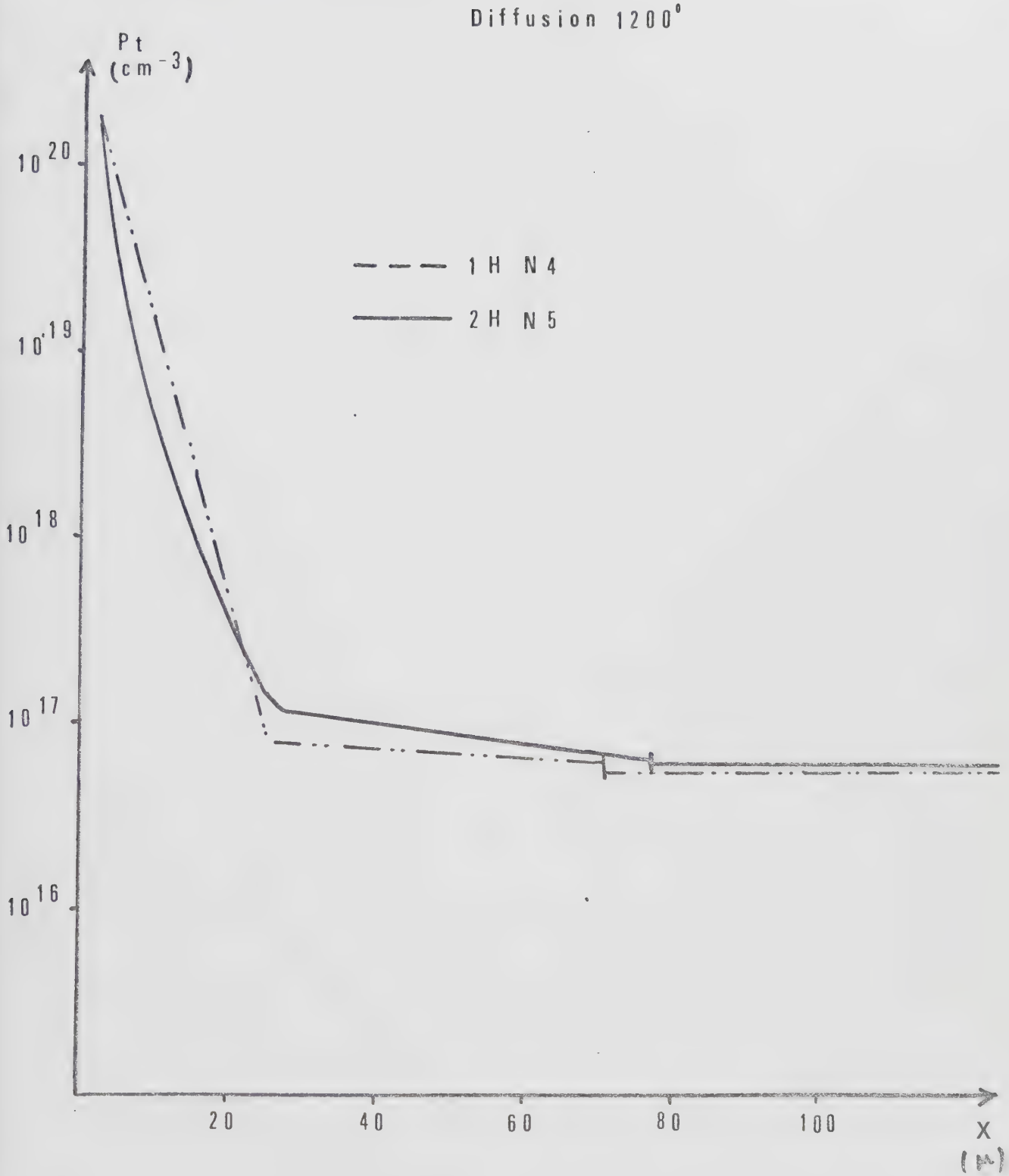

Diffusion 1200°
Pt
(cm⁻³)
10 20
10 19
10 18
10 17
10 16
1 H N 4
2 H N 5
20
40
60
80
100
X
(μ)

Figure 3-19

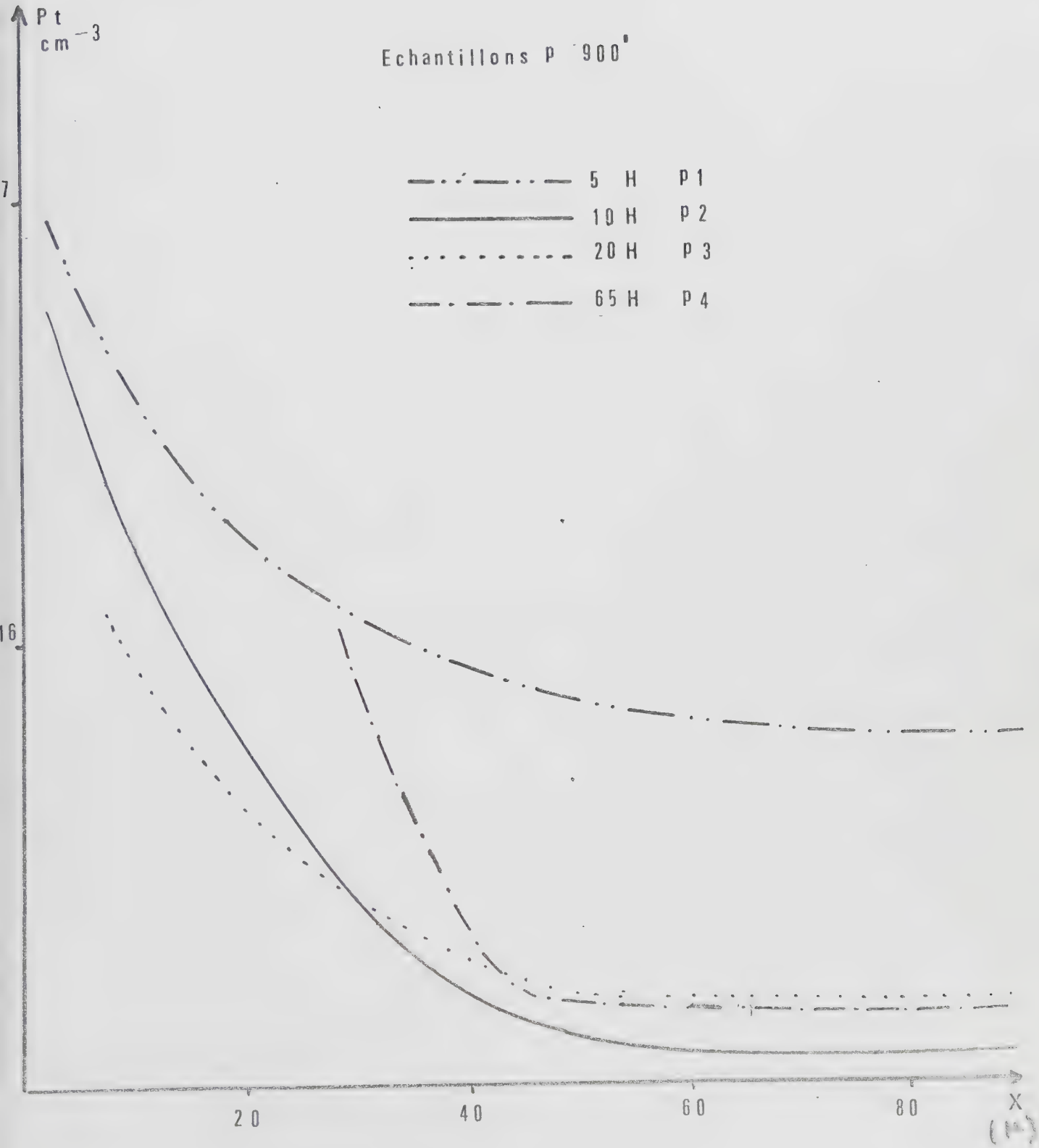
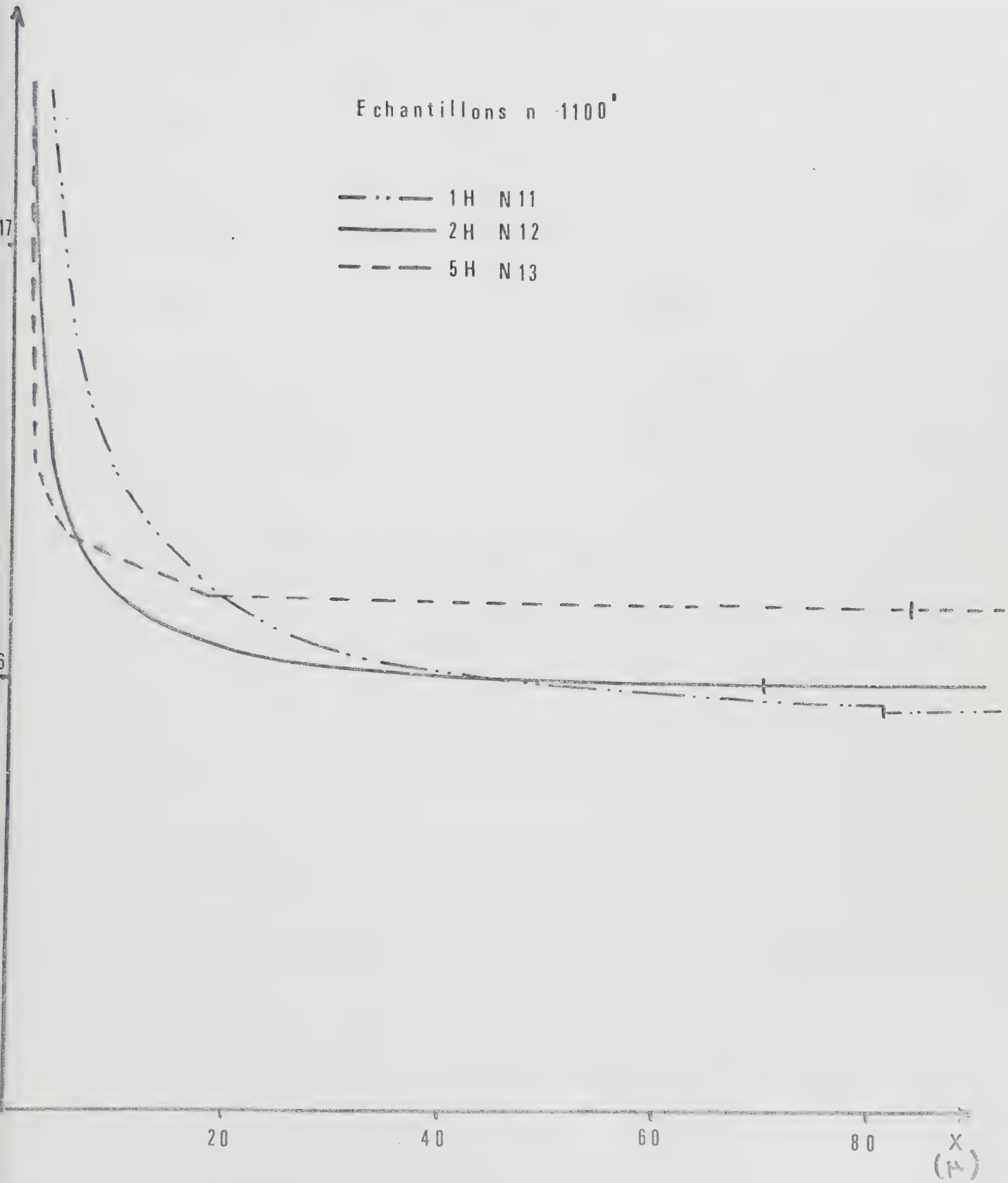

Pt
cm⁻³
Echantillons P 900°
5 H P1
10 H P2
20 H P3
65 H P4
7
16
20
40
60
80
X
(μ)

Figure 3-20



et Turnbull (1956) et que Huntley et Willoughby ont récemment développé en ce qui concerne l'or dans le silicium.

On suppose que l'impureté a un coefficient de diffusion beaucoup plus élevé en interstitiel qu'en substitutionnel $D_i \gg D_s$

On suppose également que la solubilité limite en interstitiel est beaucoup plus petite que la solubilité en substitutionnel $S_i \ll S_S$

La conséquence de ces hypothèses est que l'impureté pénètre dans la tranche en position interstitielle et que dès le début de la diffusion on atteint dans toute la tranche la solubilité limite en interstitiel $C_i \equiv S_i$.

Grâce aux lacunes présentes dans l'échantillon, il y a conversion interstitiel-substitutionnel au moyen de la réaction

$$I + L \rightleftharpoons S \qquad (3.6)$$

On suppose cette réaction très rapide de sorte que la diffusion en interstitiel suivie de la conversion interstitiel-substitutionnel est le processus le plus efficace pour l'augmentation de la concentration en impuretés dans la tranche.

La réaction I+L $\longrightarrow$ S consommant des lacunes, le mécanisme qui va limiter la "diffusion" de l'impureté est finalement l'approvisionnement en lacunes. Ces dernières peuvent provenir des surfaces par diffusion avec un coefficient de diffusion D_L ou être générées dans le volume avec une vitesse G.

En ce qui concerne le terme de génération en volume des lacunes, Penning (1958) et Molkovitch (1968) proposent de l'écrire sous la forme :

$$G = \frac{1}{\tau_g} \cdot (S_L - C_L) \qquad (3.7)$$

où la vitesse de génération est proportionnelle à l'écart de la concentration en lacunes C_L avec sa valeur d'équilibre S_L.

Huntley et Willoughby proposent un modèle où les lacunes sont créées par la montée des lignes de dislocations, ce qui conduit à une vitesse de génération

$$G = A \left(\frac{S_L}{C_L} - \frac{C_L}{S_L}\right) \qquad (3.8)$$

avec $$A = D_{Sd} \cdot L_j \cdot \varrho \cdot b^{-2} \qquad (3.9)$$

D_{sd} : coefficient de self-diffusion. L_j distance entre sauts , ϱ : densité des dislocations, b : vecteur de Burger.

Finalement les équations régissant les concentrations en lacune et en impuretés substitutionnelles sont les suivantes

$$\frac{dC_L}{dt} = D_L \frac{d^2C_L}{dx^2} + G - \frac{1}{\tau_1}(KS_i\, C_L - C_S) \qquad (3.10)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{1}{\tau_1}(K S_i\, C_L - C_S) \qquad (3.11)$$

avec $$K = \frac{S_S}{S_I\, S_L} \qquad (3.12)$$

L'équation 3.10 exprime que la variation de concentration en lacunes est due :

1) à la diffusion des lacunes depuis la surface avec le coefficient de diffusion D_{L1}

2) à la génération de lacune dans le volume avec la vitesse de génération G

3) à la consommation des lacunes au cours du passage du platine de la position interstitielle à la position substitutionnelle (réaction 3.6)

L'équation 3.11 exprime la variation de la concentration du platine substitutionnel due à la réaction 3.6. On considère que cette réaction est équilibrée et on appelle K sa constante d'équilibre. K s'exprime à partir des solubilités limites des trois composants de la réaction et se calcule au moyen de la relation 3.12. On appelle τ_1, la constante de temps de la réaction (3.6) de sorte que 3.11 traduit que la vitesse de réaction est proportionnelle à l'écart par rapport à l'équilibre, cet écart étant exprimé au moyen de K, C_L, C_S et C_I (C_I est d'après les hypothèses de départ égal à S_I).

Ce système, transformé en coordonnées réduites, a été intégré numériquement par Huntley et Willoughby dans le cas où G est donné par (3.8) et dans le cas où τ_1 est très petit de sorte que :

$$KS_i\, C_L - C_S \simeq 0 \qquad (3.13)$$

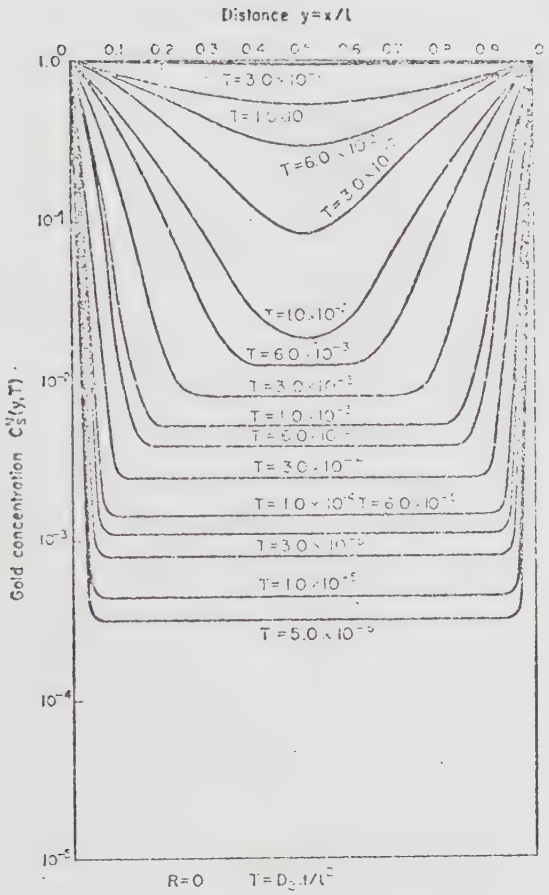
c'est-à-dire d'après 3.12

$$\frac{C_S}{C_L} = \frac{S_S}{S_L} \qquad (3.14)$$

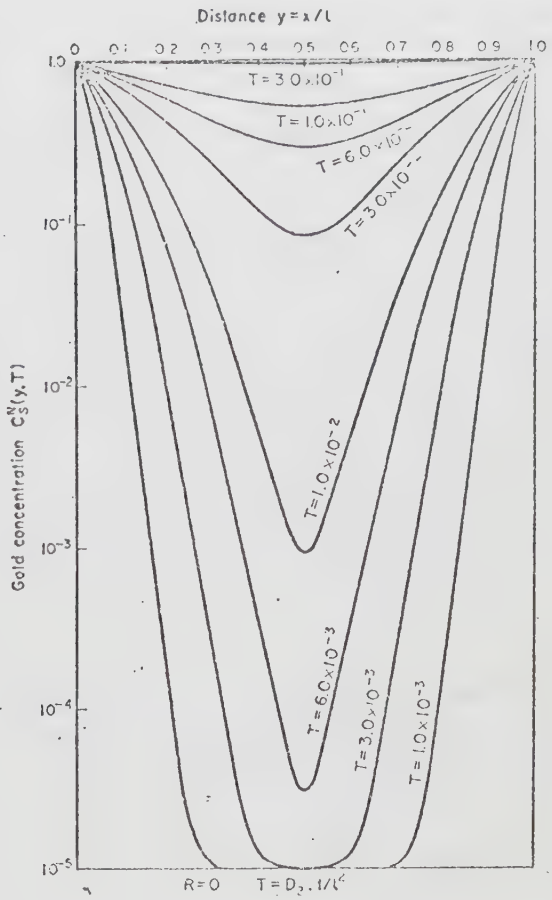
Les résultats sont donnés sur les figures 3.21 reproduites de l'article de Huntley-Willoughby dans le cas où R = 0.01 et dans le cas où R = 0

Figures3-21

reproduites de Huntley et Willoughby



R = 0,01



R=0

R représente une quantité caractérisant la vitesse de génération en volume des lacunes. On constate que lorsque cette vitesse de génération est importante un plateau de concentration au centre de la tranche est observé. Par contre lorsque la vitesse de génération est faible ou nulle, on n'observe pas de plateau au centre de la tranche.

3.6.2. Interprétation des résultats expérimentaux au moyen du modèle interstitiel-substitutionnel

Le modèle que nous venons de décrire semble apte à interpréter qualitativement la forme des profils de concentration de platine que nous avons relevés. Il semble qu'aux températures élevées 1000, 1100, 1200°C, la diffusion du platine est dominée par la génération des lacunes en volume, ce qui entraîne un plateau de concentration. Par contre à 900° pour des durées inférieures à 30 heures, la diffusion des lacunes à partir de la surface semble prépondérante, ce qui conduit à un profil creusé. La vitesse de génération des lacunes en volume G croîtrait donc plus vite avec la température que le coefficient des lacunes D_S.

Nous avons tenté d'interpréter quantitativement nos résultats expérimentaux au moyen du modèle ci-dessus. Pour cela, nous avons donné au terme de génération des lacunes en volume la forme simple proposée par Penning et Molkovich

$$G = \frac{1}{\tau_2}(S_L - C_L) \qquad (3.15)$$

En intégrant le système (3.10, 3.11), nous avons déterminé :

a) la concentration au centre de la tranche en fonction de la température et de la durée de diffusion.

b) le profil de concentration lorsqu'aucun plateau n'est observé

Les résultats du calcul ont été comparés aux résultats expérimentaux.

a) Concentration au centre de la tranche pour les diffusions à 1100°C

Cette concentration est calculée à partir des équations 3.10 et 3.11 dans lesquelles on élimine le terme de diffusion des lacunes.

$$\frac{d C_L}{dt} = \frac{1}{\tau_2}(S_L - C_L) - \frac{1}{\tau_1}(K S_i C_L - C_S) \qquad (3.16)$$

$$\frac{d C_S}{dt} = \frac{1}{\tau_1}(K S_i C_L - C_S) \qquad (3.17)$$

Les conditions initiales choisies sont : $C_S = C_L = 0$

On suppose donc le matériau dépourvu de lacunes avant diffusion.

Nous avons adopté pour la solubilité des lacunes S_L à la température de diffusion 1100°C, la valeur 10^{15} cm^{-3} (selon Malkovich 1968) et Swalin 1961, la solubilité des lacunes à 1000°C serait de 3.10^{14} cm^{-3}).

Nous avons retenu les valeurs suivantes pour les solubilités limites du platine en interstitiel et en substitutionnel

$S_i = 10^{13}$ cm^{-3} (ordre de grandeur admis pour l'or)

$S_S = 1{,}6.10^{16}$ cm^{-3} (valeur trouvée expérimentalement pour le platine à 1100°C).

Il en résulte que :

$$K = \frac{S_S}{S_I\, S_L} = 1{,}6 \cdot 10^{-12}$$

Nous avons ajusté les valeurs de τ_1 et τ_2 pour que les concentrations de platine substitutionnel C_S calculées au moyen de 3.16 et 3.17 soit en bon accord , pour les durées de diffusion étudiées, avec les valeurs expérimentales.

La figure 3.22 montre le résultat de la comparaison entre les données expérimentales et trois courbes théoriques correspondant à 3 couples de valeurs de τ_1 et τ_2 :

$\tau_1 = 10$ s	$\tau_2 = 350$ s
$\tau_1 = 100$ s	$\tau_2 = 300$ s
$\tau_1 = 100$ s	$\tau_2 = 200$ s

Le meilleur ajustement est obtenu pour $\tau_2 = 350$ s et $\tau_1 = 10$ s. La constante de temps de la réaction (3.6) τ_1 est donc petite comme l'ont supposé Huntley et Willoughby (1970) qui la considèrent égale à zéro. Quant à la valeur trouvée pour τ_2 constante de temps caractérisant la vitesse de génération des lacunes en volume) elle est en bon accord avec les résultats de Malkovitch (1968) qui trouve à 1100°C $\tau_2 = 300$ s

b) Profil de concentration à 900°C

On repart du système (3.10, 3.11) avec G donné par la relation 3.15

$$\frac{d C_L}{dt} = D_L \frac{d^2 C_L}{dx^2} + \frac{1}{\tau_2}(S_L - C_L) - \frac{1}{\tau_1}(K S_i C_L - C_S) \quad (3.19)$$

$$\frac{d C_S}{dt} = \frac{1}{\tau_1}(K S_i C_L - C_S)$$

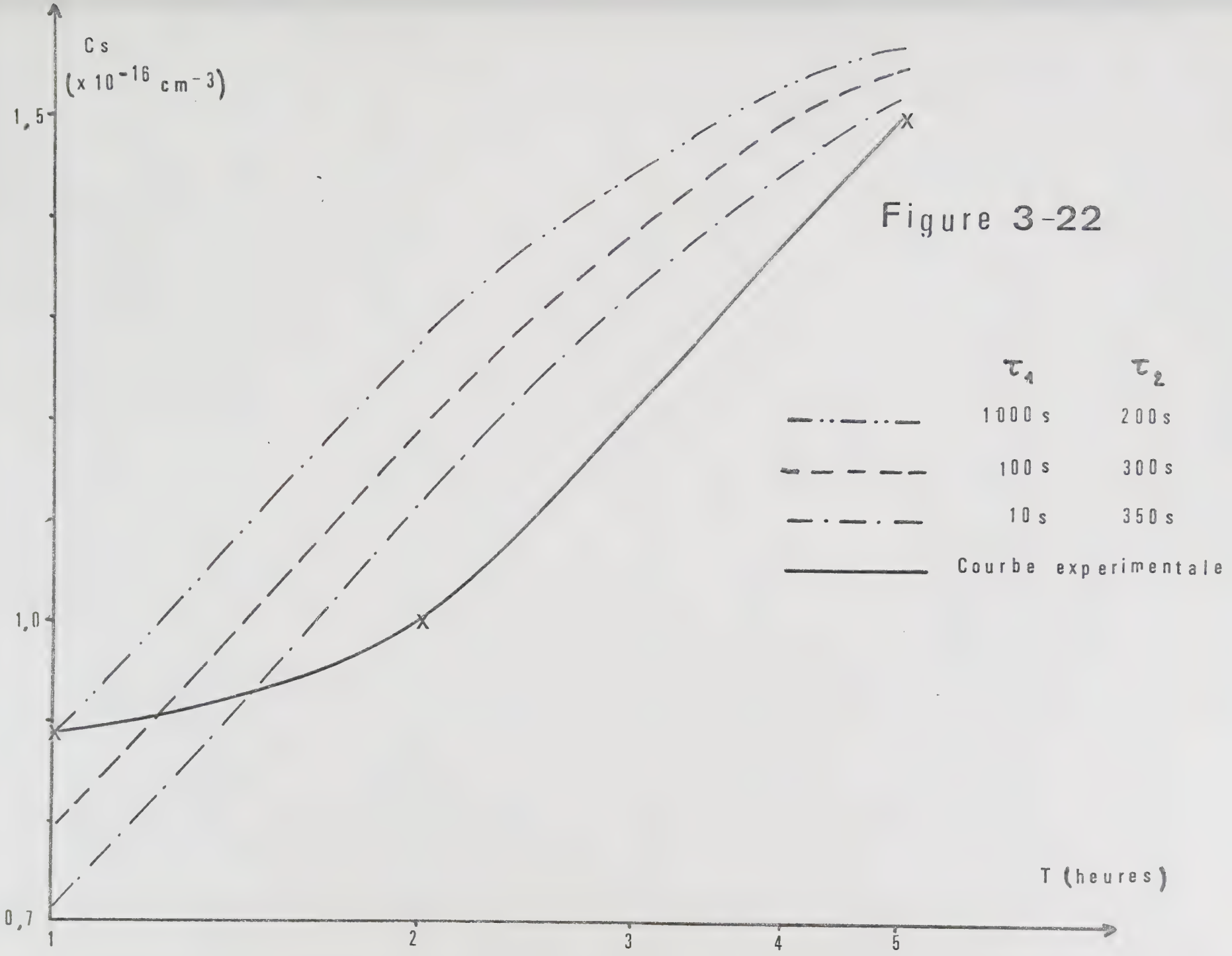

Cs
(x 10⁻¹⁶ cm⁻³)
1,5
1,0
0,7
1
2
3
4
5
T (heures)
τ1
τ2
1000 s
200 s
100 s
300 s
10 s
350 s
Courbe experimentale

Figure 3-22

On adopte les conditions initiales et aux limites suivantes

$C_S(x, 0) = 0$ quel que soit x

$C_L(x, 0) = 0$ pour x strictement compris entre 0 et 1, 1 étant l'épaisseur de la tranche

$C_L(0,t) = C_l(1, t) = 10^{18}\ cm^{-3}$ quel que soit t

La dernière condition suppose qu'il existe sur les faces de l'échantillon une concentration de lacunes très supérieure à la solubilité limite S_L. Cette hypothèse est nécessaire pour expliquer l'augmentation de la concentration en platine près des faces de l'échantillon au-delà de la solubilité limite S_S.

On suppose d'autre part :

$S_I = 10^{13}\ cm^{-3}$

$S_L = 10^{15}\ cm^{-3}$

$S_S = 2.10^{15}\ cm^{-3}$ (valeur trouvée au centre de la tranche pour des diffusions de 60 heures à 900°C

$D_L = 10^{-9}\ cm^2/s$

Cette valeur de D_L est évaluée à partir du coefficient de self diffusion D_{Sd} au moyen de la relation

$$D_L = D_{sd} \frac{N}{S_L}$$

avec $D_{sd} = 10^{-16}\ cm^2/s$ à 900°C d'après Willcox et Lachapelle

$N = 5.10^{22}\ cm^{-3}$ (concentration des atomes de silicium)

On ajuste alors les valeurs de $_1$ et $_2$ pour que les profils calculés soient comparables avec les profils obtenus expérimentalement . Un accord raisonnable est obtenu avec :

$\tau_1 = 100$ s

$\tau_2 = 1000$ s

comme le montrent les figures 3.23 et 3.24

Les valeurs de τ_1 et τ_2 trouvées à 900°C sont supérieures à celles trouvées à 1100°C comme il se doit les vitesses de réaction croissant toujours avec la température.

On trouve encore $\tau_1 \ll \tau_2$, la conversion du platine interstitiel en platine substitutionnel grâce aux lacunes est donc rapide par rapport à la génération des lacunes en volume.

La valeur trouvée pour τ_2 à 900°C est sensiblement plus petite que celle trouvée à 1000°C par Malkovitch ($\tau_2 = 10^4$ S) -alors qu'elle devrait être plus grande.

3.7. CONCLUSION

Le modèle de diffusion interstitiel - substitutionnel semble pouvoir être appliqué à la diffusion du platine dans le silicium. La diffusion du platine en interstitiel et la conversion platine interstitiel-platine substitutionnel sont des mécanismes rapides, la diffusion du platine se trouve donc limitée soit par la génération des lacunes en volume soit par leur diffusion à partir de la surface : le premier processus domine à 1100°C et le second à 900°C.

Pour expliquer la remontée au voisinage des surfaces du profil de concentration en platine au-delà de la solubilité limite il faut supposer que dans cette région du cristal très perturbée par les traitements mécaniques la concentration en lacunes est supérieure à la solubilité limite des lacunes.

Figure 3-23

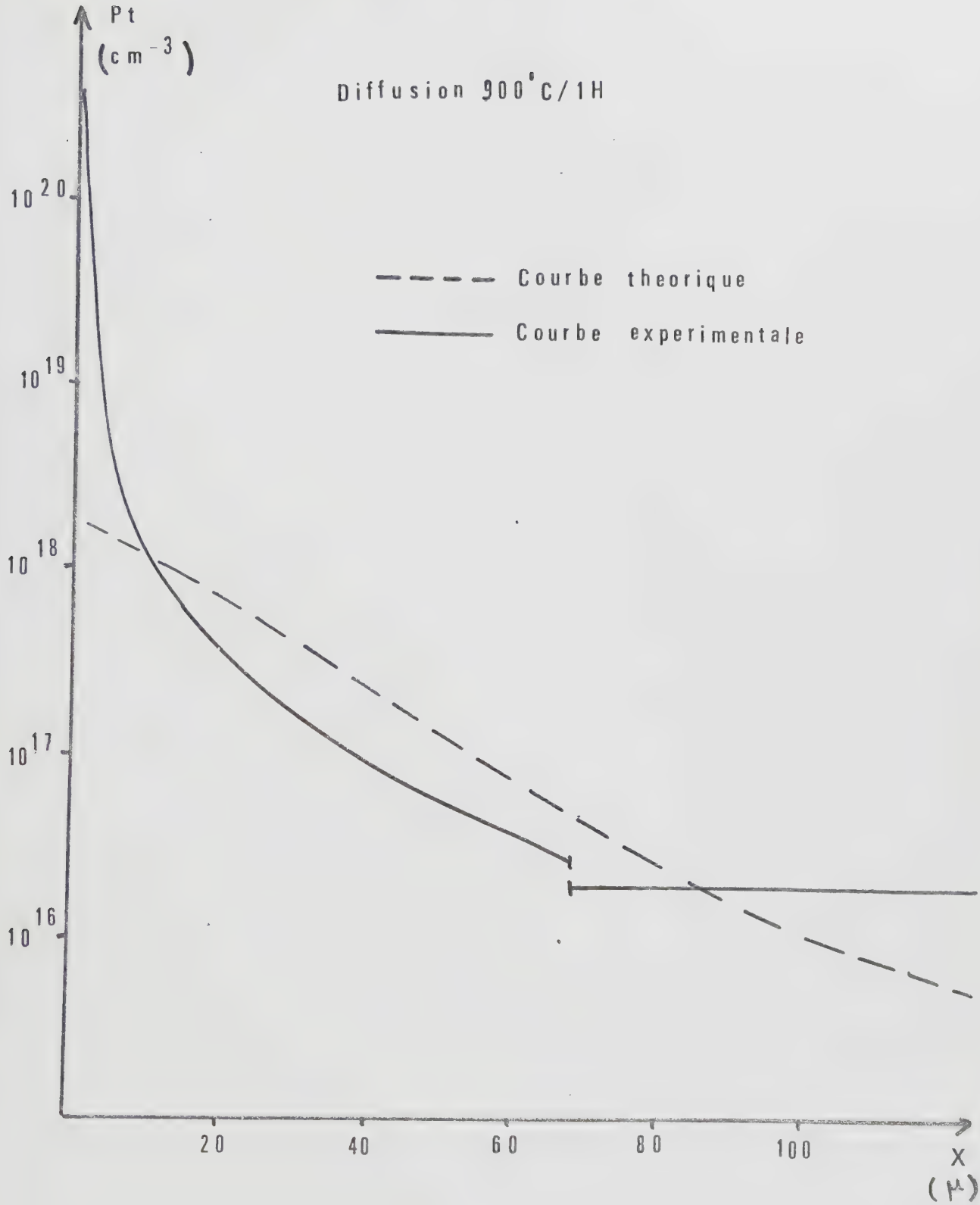
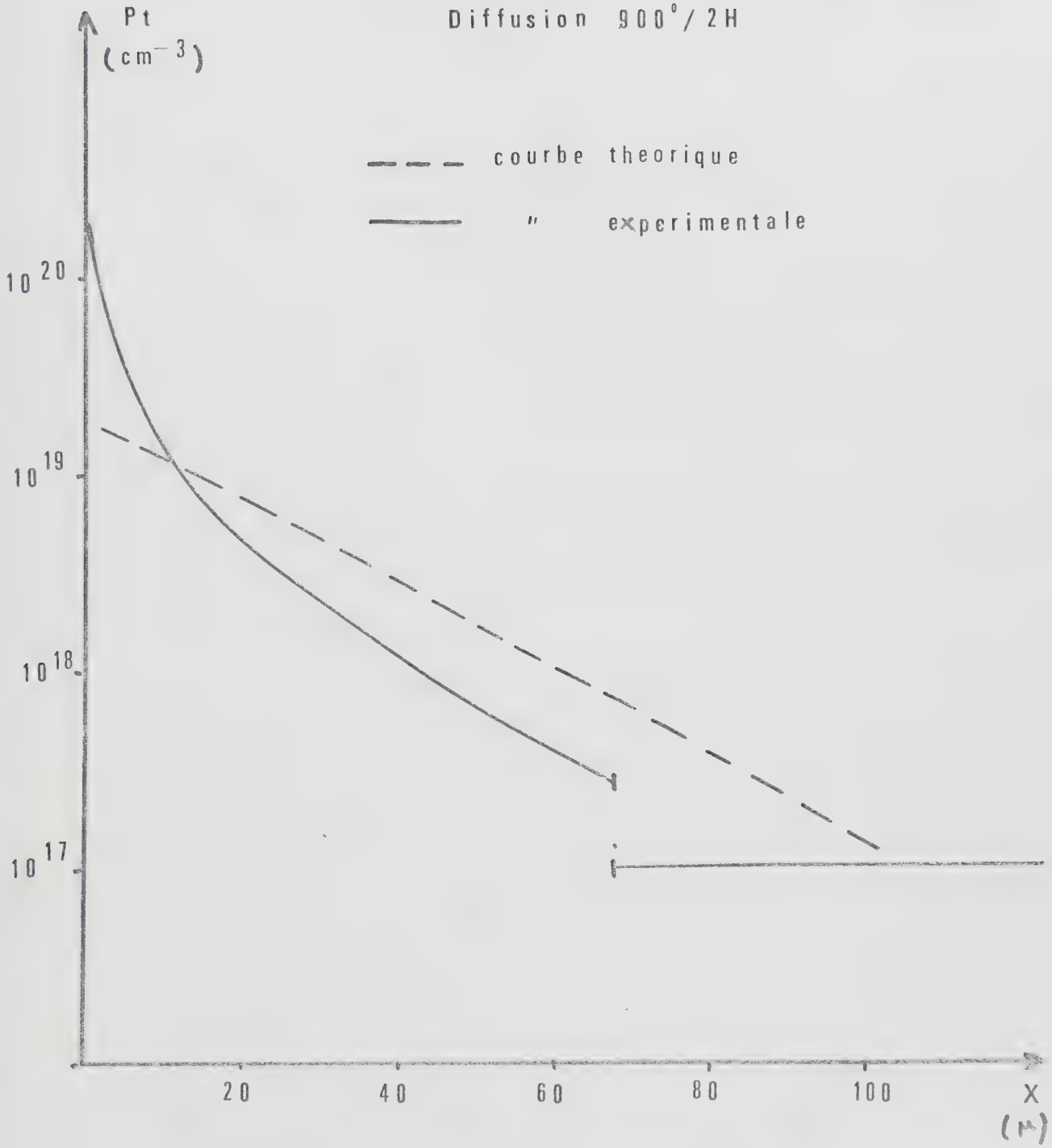

Pt
(cm⁻³)
Diffusion 900°C/1H
10²⁰
10¹⁹
10¹⁸
10¹⁷
10¹⁶
Courbe theorique
Courbe experimentale
20
40
60
80
100
X
(μ)

Figure 3-24


Diffusion 900°/2H
Pt
(cm⁻³)
courbe theorique
" experimentale
10 20
10 19
10 18
10 17
20
40
60
80
100
X
(μ)

Chapitre 4

EFFET DU PLATINE SUR LA CONCENTRATION DES PORTEURS LIBRES D'UN CRISTAL DE SILICIUM

Au chapitre 2, nous avons montré que la diffusion d'une impureté introduisant des niveaux profonds augmente généralement la résistivité du cristal il y a piégeage sur ces niveaux des porteurs émis dans les bandes permises par les impuretés de dopage ; c'est l'effet de compensation. Nous avons montré également que l'on pouvait déduire certains paramètres caractérisant les niveaux profonds de la variation de la concentration en porteurs libres en fonction de la température et du rapport de compensation, c'est-à-dire rapport de la concentration des centres introduisant des niveaux profonds (CNP) sur les impuretés de dopage.

Dans ce but, nous avons effectué des mesures d'effet Hall sur un grand nombre d'échantillons couvrant un large domaine de rapport compensation et le plus large domaine de température possible.

4.1. PRINCIPE DE LA MESURE

L'effet Hall permet de déterminer la concentration en porteurs libres dans un cristal semiconducteur. Cet effet apparaît lorsqu'on soumet un échantillon semiconducteur à l'addition simultanée d'un champ électrique et d'un champ magnétique croisé. Le champ électrique orienté suivant x communique aux porteurs libres une vitesse d'entraînement v_D. Du fait de la présence du champ magnétique les porteurs sont alors soumis à une force de Lorentz $q \vec{v} \wedge \vec{B}$ qui tend à infléchir leur trajectoire dans une direction y normale aux champs électriques et magnétiques. On pourra donc observer dans la direction y soit le passage d'un courant soit l'opposition d'une tension selon que l'on autorise ou non la circulation des charges (voir figures 4.1.). Nous nous sommes placés dans le second cas, la tension de Hall était mesurée au moyen d'un voltmètre à forte impédance d'entrée. La théorie de l'effet Hall (Putley 1960), montre que la tension V_H ainsi mesurée est proportionnelle à la fois à l'intensité du courant imposé i suivant la direction x et du champ magnétique B appliqué suivant Oz :

$$V_H = \frac{R_H}{i\ B\ a} \qquad 4.1.$$

(a étant l'épaisseur de l'échantillon suivant Oz, R_H coefficient de Hall)

On peut montrer que :

- si le champ magnétique est suffisamment faible pour que $\frac{q^2B^2}{m^{*2}}\langle\tau^2\rangle$ soit petit devant 1 (avec q charge de l'électron, m^* masse effective du porteur, τ temps de relaxation des porteurs)

- s'il existe un type de porteurs majoritaires ($n \gg p$ ou $p \ll n$) le coefficient de Hall s'écrit :

- pour un cristal n : $R_H = -\frac{r}{nq}$ 4.2.

- pour un cristal p : $R_H = \frac{r}{pq}$ 4.3.

r étant la constante de Hall égale à $\frac{\langle\tau^2\rangle}{\langle\tau\rangle^2}$

La constante de Hall étant reliée à variation du temps de relaxation avec l'énergie des porteurs va dépendre de la température et de la concentration des porteurs par l'intermédiaire de la distribution en énergie des porteurs et du type de collision prépondérant. Différents auteurs Runyan (1965) Jones (1951), Johnson (1951), ont étudié ces dépendances qui sont représentées sur les figures 4.2. reproduites de ces références. Comme nous le verrons, la variation de r est faible devant celle de n ou p. C'est la raison pour laquelle nous avons considéré tout au long de cette étude r = 1.

Si en même temps que la tension de Hall on mesure la conductivité du cristal on peut déterminer la mobilité de Hall au moyen de la relation :

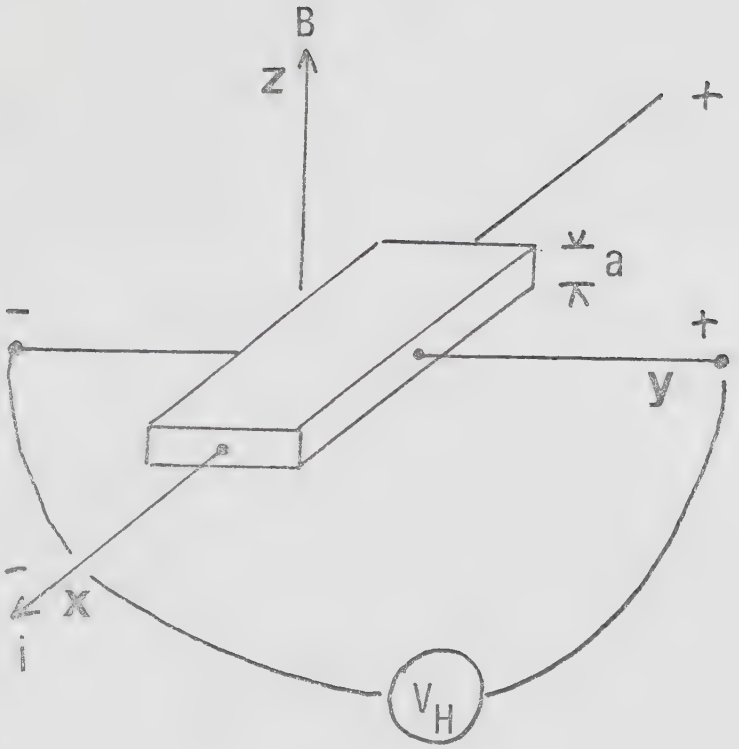
$$|R_H|\ \sigma = \mu_h \qquad 4.4.$$

La mobilité de Hall ainsi déterminée est reliée à la mobilité de conduction :

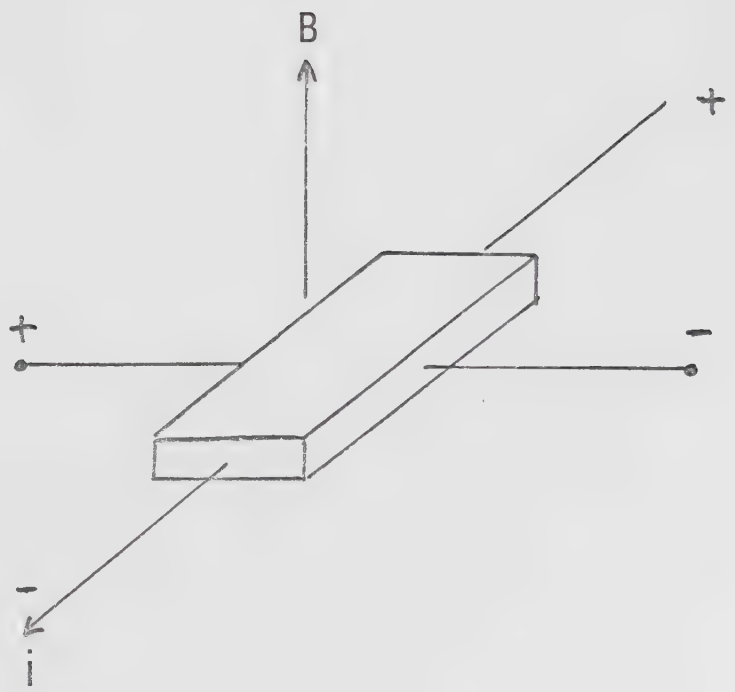
$$\mu_b = r\ \mu_c \qquad 4.5.$$

4.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Pour faciliter l'interprétation des résultats expérimentaux, il est essentiel que la concentration en porteurs libres soit homogène dans tout l'échantillon. Il convient donc qu'à la fois la concentration des impuretés de dopage et la concentration du platine soient homogènes. Nous avons vu au



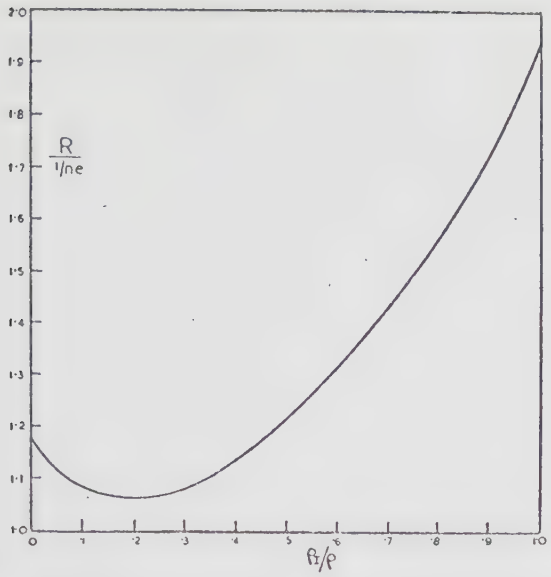
type n



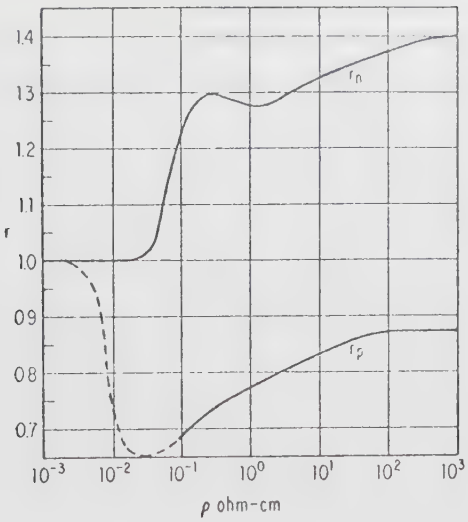
type p

Figure 4-1

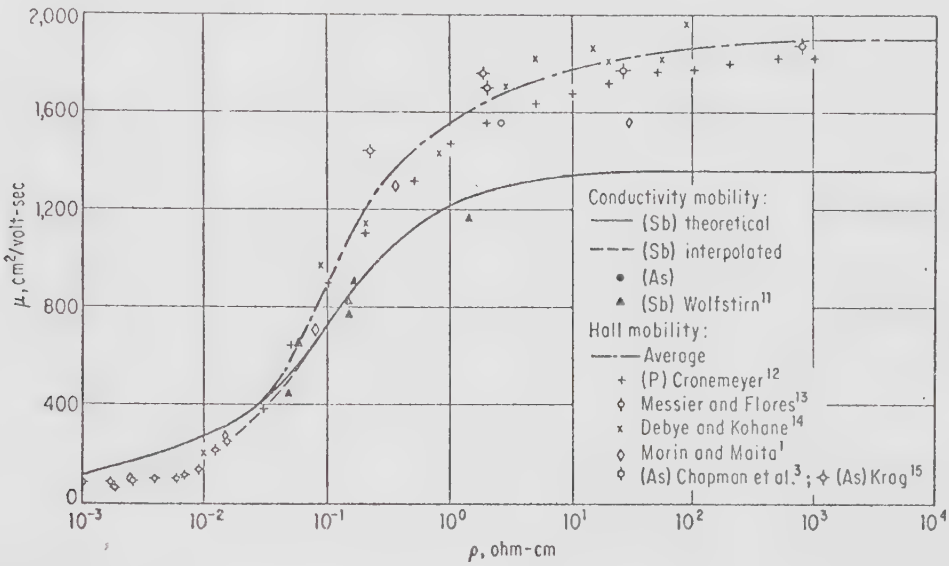
Figure 4-2



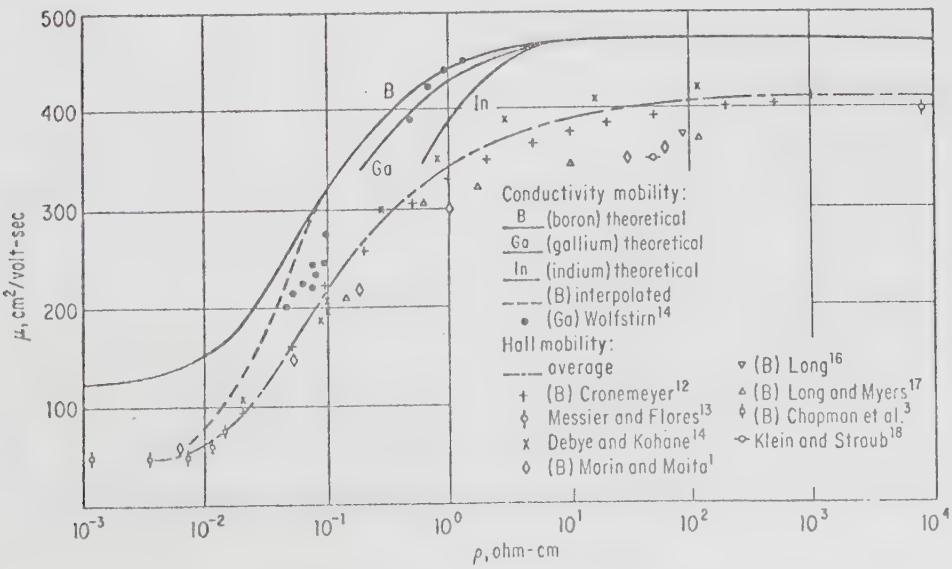
. Variation of the Hall coefficient R with the ratio of the resistance due to impurity scattering to total resistance; n is the number of electrons per cc.



Ratio of Hall mobility to conductivity mobility versus resistivity for uncompensated silicon at 300°K.



i. Electron mobility versus resistivity in n-type silicon at 300°K.



Hole mobility versus resistivity in p-type silicon at 300°K.

chapitre 3 qu'une concentration en platine homogène peut être obtenue dans la région centrale de la tranche soit par une diffusion de quelques heures à 1000 ou 1100° soit par une diffusion longue à 900°. Nous avons adopté deux types de diffusion : 900° - 50 heures, 1100° - 2 heures. Connaissant par analyse radiochimique la concentration en platine introduit par ces diffusions, nous avons choisi la résistivité initiale des tranches de façon à ce que le rapport de compensation varie de 0,1 à 10.

Pour réaliser un matériau homogène il fallait encore, après diffusion, roder les couches superficielles de la tranche qui contiennent comme nous l'avons vu une concentration en platine très supérieure à celle de la région centrale. Le rodage s'effectuait d'abord de façon mécanique puis par polissage chimique, l'épaisseur enlevée sur chaque face étant de 30 à 40 µ.

Les échantillons sont alors découpés. Nous avons choisi de leur donner une forme de croix de Lorraine de façon à permettre un traitement simple des données expérimentales.

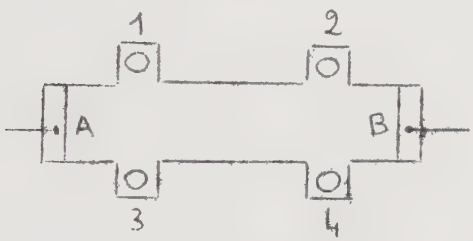


Figure 4.3

- Les arrivées de courant se font par les extrémités A et B de la barrette, les prises de potentiels s'effectuent aux quatre extrémités des bras latéraux :

- Deux techniques de découpe ont été employées.

. la découpe par ultra-son et la découpe par sablage. La découpe par ultra-son donne des échantillons à contour bien défini, mais cette méthode est longue et comporte des risques de casse.

. La découpe par sablage s'effectue en protégeant le motif au moyen d'un vernis au silicone polymérisé et en sablant la tranche autour du motif. Après découpe, le vernis est enlevé dans un bain d'acide sulfurique bouillant.

Après nettoyage on procède à l'évaporation sous vide des contacts (voir figure 4.3). Le métal le plus fréquemment utilisé est l'aluminium et les contacts étaient ensuite microalliés à 570°C pendant 2 mn environ.

Pour chaque type d'échantillons deux témoins étaient fabriqués. Le 1er subissait le traitement thermique de diffusion sans avoir reçu au préalable de dépôt de platine. Le second subissait tout le cycle de préparation à l'exception du dépôt de platine et de la diffusion.

4.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'échantillon est placé dans une cellule disposée à la partie inférieure d'un cryostat à azote liquide et plongeant dans l'entrefer d'un électroaimant (voir figure 4.4.).

La régulation de température de l'échantillon s'effectue de la façon suivante : un flux d'azote sec balaye la cellule après avoir été refroidi dans un serpentin baignant dans l'azote liquide et réchauffé à l'aide d'une résistance chauffante. En réglant d'une part le débit d'azote et d'autre part la puissance délivrée à la résistance chauffante on parvient à ajuster la température du flux gazeux balayant la cellule entre 77° et 300°K, pour les températures supérieures à 300°K le cryostat est vidé de son azote liquide. La température est mesurée dans la cellule au voisinage immédiat de l'échantillon à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel.

L'électroaimant délivre un champ maximum de 0,9 Tesla, la plupart des mesures étaient faites pour un champ magnétique de 0,4 T, pour lequel la condition de champ faible :

$$\frac{q^2 B^2}{m^{*2}} \langle \tau^2 \rangle \simeq 2{,}3.10^{-3} \ll 1$$

est bien vérifiée.

Le courant traversant l'échantillon est fourni par une alimentation régulée en courant entre 2 µA et 20 mA.

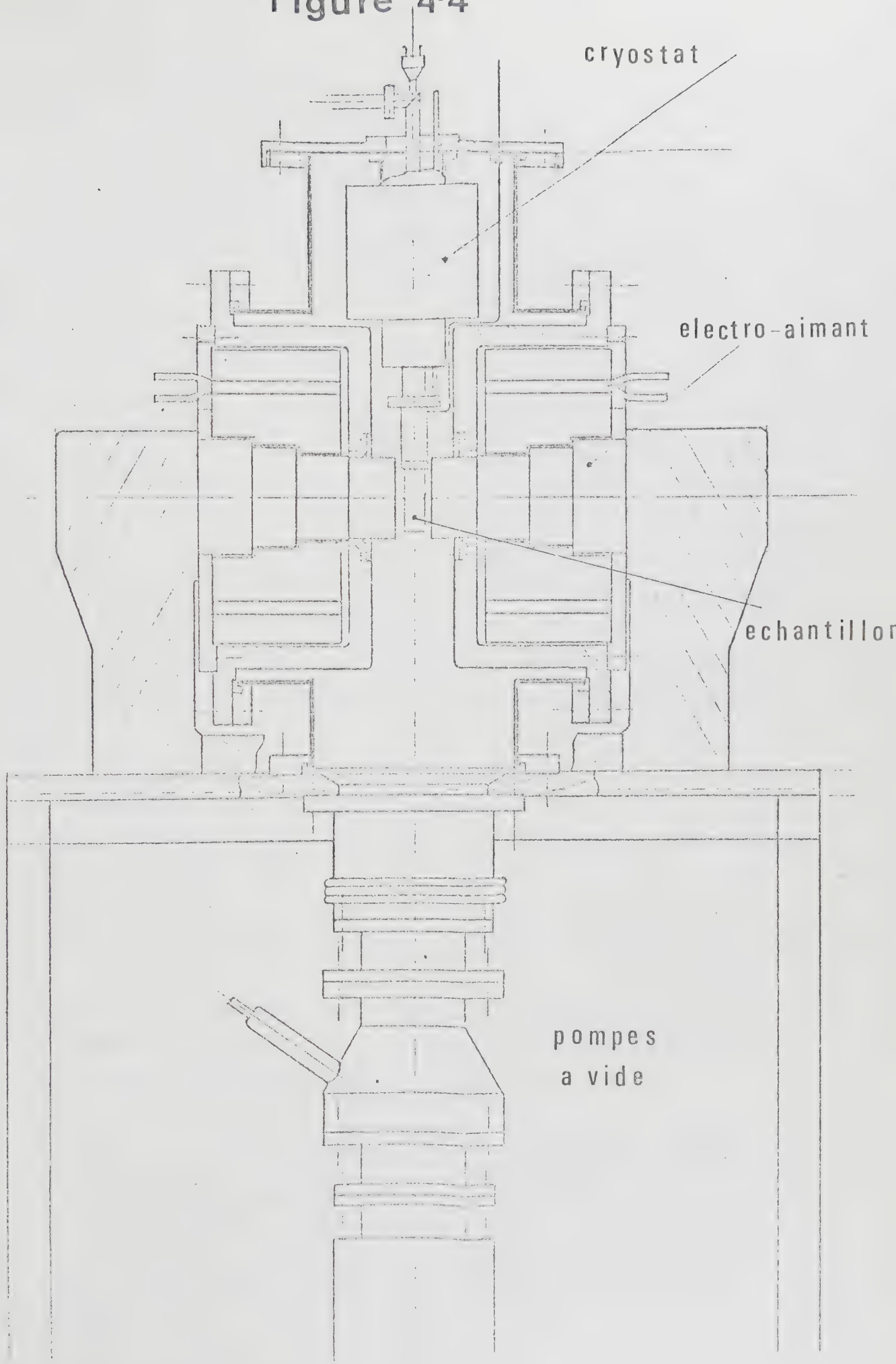
La tension de Hall est mesurée au moyen d'un électron Vibron de $10^{14}\,\Omega$ d'impédance d'entrée qui permet de mesurer des tensions de 10 mV à 1V.

4.4. METHODE DE MESURE ET EXPLOITATION DES RESULTATS

Ayant réglé la température de l'échantillon et ayant ajusté le courant circulant entre les extrémités A et B de l'échantillon, on mesure la tension de Hall entre les bras 1-3 ou 2-4 de la croix de Lorraine (fig. 4.3). D'après la théorie de l'effet Hall que nous avons rappelée au paragraphe 4.1, la tension de Hall doit être proportionnelle au champ magnétique. Toutefois on constate que cette tension n'est pas nulle en l'absence de champ magnétique: ceci est dû au mauvais alignement des bras (Putley (1960)). Pour éviter l'erreur due à cet effet, la tension apparaissant entre les bras latéraux est mesurée à la valeur choisie pour le champ magnétique puis en champ nul. La tension de Hall est prise égale à la différence de ces deux tensions

$$V_H = V_{13} - V_{130} \qquad 4.6$$

Figure 4-4



Le coefficient de Hall est alors égal à

$$R_H = \frac{V_{13} - V_{130}}{i\ Ba} \qquad 4.7$$

Pour certains échantillons cette méthode n'était pas utilisable parce que la tension de mauvais alignement V_{130} était grande vis à vis de la tension de Hall V_H. Pour ces échantillons on corrige l'effet de mauvais alignement au moyen du montage représenté sur la figure 4.5.

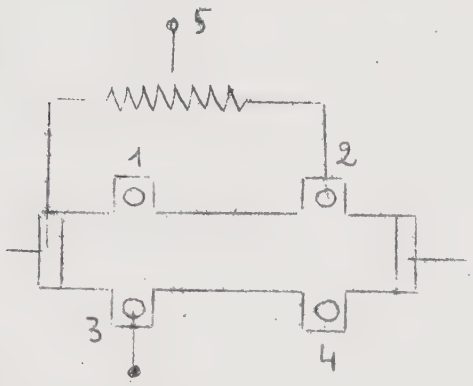


Figure 4.5

Un potentiomètre est branché entre les contacts A et 2 et la position du curseur est ajustée de façon à ce que la tension entre 3 et 5 soit nulle en l'absence de champ magnétique. On compense ainsi le mauvais alignement des bras. Il convient naturellement que la résistance de potentiomètre soit très grande vis à vis de celle de l'échantillon.

De la valeur de R_H ainsi déterminée on déduit la concentration des majoritaires à l'aide des relations 4.2 et 4.3, en prenant la constante de Hall r égale à 1.

A cette étape on connaît donc la variation de n ou de p en fonction de la température. Pour en déduire la nature, la position et la concentration des niveaux introduits par le platine, on va analyser ces résultats expérimentaux de quatre façons.

. 1) Analyse des graphes n/Nc ou p/Nv en fonction de 1/T
. 2) Analyse de l'évolution du niveau de Fermi en fonction de la température $E_F = f(T)$
. 3) Résolution graphique de l'équation de neutralité électrique
. 4) Résolution numérique de l'équation de neutralité électrique

4.5. ANALYSE DES GRAPHES n(1/T) ou p (1/T)

Les figures 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 et 4.10 donnent les résultats obtenus pour des échantillons P et des échantillons N dont les caractéristiques initiales et les traitements de diffusion sont rassemblés sur le tableau 4. On voit sur ces figures que la diffusion de platine a les effets suivants

- 1) elle provoque à basse température, pour tous les échantillons P et les échantillons N diffusés à 900°, une réduction des concentrations en porteurs libres.

- 2) à température supérieure à 350°K, on retrouve pour ces échantillons la concentration en porteurs libres correspondant au dopage initial

- 3) pour des échantillons N diffusés à 1100°, on observe une inversion du type.

Des mesures similaires conduites sur des échantillons témoins ont montré que ces effets étaient spécifiques de l'introduction du platine dans le réseau du silicium. En particulier ils n'étaient pas observés sur des échantillons ayant subi le traitement thermique de diffusion sans avoir reçu de dépôt de platine.

Pour interpréter le 1er effet il faut supposer que le platine a un effet de compensation aussi bien sur le matériau N que sur le matériau P. D'après ce que nous avons vu au chapitre 2, ceci suppose que le platine introduit un niveau accepteur et un niveau donneur. Si ces deux niveaux sont dus au même type de centre (platine substitutionnel, platine interstitiel, association du platine avec une autre impureté ou un défaut du réseau) le centre concerné est multivalent et le niveau accepteur se trouve au dessus du niveau donneur.

Pour interpréter le second effet et d'après la discussion faite au chapitre 2, il faut supposer que ces niveaux accepteurs et donneurs se trouvent respectivement dans la demi-bande supérieure et dans la demi-bande inférieure puisque à température élevée il y a réémission des électrons et des trous piégés sur ces niveaux dans les bandes de conduction et de valence.

Pour interpréter le troisième effet il faut supposer que le platine introduit en outre un niveau accepteur dans la demi-bande inférieure qui provoque l'inversion du type lorsque sa densité devient supérieure à celle des niveaux du phosphore.

A ce stade de l'analyse nous attribuons trois niveaux au platine
. un niveau donneur dans la demi-bande inférieure
. un niveau accepteur dans la demi-bande inférieure
. un niveau accepteur dans la demi-bande supérieure

Il nous faut maintenant préciser la position de ces niveaux. Ceci peut être fait de deux façons :

1°) par application de la méthode 3 kT aux échantillons sous-compensés
2°) à partir de la pente des courbes p/N_v ou n/N_c v.s(1/T) tracées pour les échantillons sur-compensés.

TABLEAU 4-1

N°	Type		Diffusion	Résistivité		N_A ou N_D	$E_D - E_V$		$E_{A2} - E_V$		$E_C - E_{A1}$	
	initial	final		initiale	finale	initial	position	concentration	position	concentration	position	concentration
PH1	P	P	900°/55H	16,5	52	0,92	0,23	6	N'agit pas		-	-
PH2	"	"	"	45	150	0,330	0,20	3	0,355	3	-	-
PH3	"	"	"	58	200	0,262	0,20	5	0,35	0,7	-	-
PH4	"	"	"	110	430	0,138	0,215	2	0,37	0,7	-	-
PH5	"	"	"	350	1130	0,0435	0,20	2	0,36	0,1	-	-
NH1	N	N	900°/55H	2,8	3,5	1,86	-	-	-	-	0,23	1,05
NH2	"	"	"	11,5	17	0,45	-	-	-	-	0,225	2
NH3	"	"	"	24	40	0,217	-	-	-	-	0,23	14
NH4	"	"	"	77	377	0,0675	-	-	-	-	0,21	2,5
PH11	P	P	1100°/2H	0,8	6,5	19	0,23	25	N'agit pas		-	-
PH12	"	"	"	2,2	110	6,9	0,20	20	0,36	30	-	-
PH13	"	"	"	5,1	140	3	0,2	20	0,36	10	-	-
PH14	"	"	"	53	570	0,29	0,225	30	0,37	1,6	-	-
NH11	N	P	1100°/2H	2,4	425	2,17	0,2	30	0,36	10	-	-
NH12	"	"	"	23	1720	0,236	0,215	30	0,37	0,5	-	-
NH13	"	"	"	75	690	0,07	0,22	30	0,37	3	-	-

. L'application de ces méthodes donne les résultats suivants

I) Echantillons N

a) sur les échantillons sous-compensés tel que l'échantillon NH1 figure 4.6, on peut déterminer la position du niveau de Fermi pour laquelle les électrons commencent à être réémis dans la bande de conduction. D'après la méthode dite "3 kT" (Matsui 1967) le niveau accepteur est approximativement 3 kT au-dessous de cette position ; on trouve :

. température de début de dépiégeage : 200°K
. position du niveau de Fermi à cette température : $E_c - 0,175$ eV
. position du niveau accepteur $E_c - 0,226$ eV

b) la position du niveau accepteur peut également être déterminée à partir de la pente des courbes $\mathrm{Log}(n/N_c)$ v.s$(1/T)$

- dans le domaine de température où les porteurs dans leur grande majorité sont piégés sur les centres. En effet, dans ce domaine, on peut exprimer les transitions entre le niveau piége et la bande permise par la réaction suivante

$$N_T^- + (E_c - E_T) \rightleftharpoons N_T^\circ + e \qquad 4.8$$

Si on applique à cette réaction la loi d'action des masses, on a :

$$\frac{N_T^\circ \times n}{N_T^-} = N_c \gamma_T \exp\left(\frac{E_c - E_T}{kT}\right) \qquad 4.9$$

pour un matériau surcompensé et dans un domaine de température considéré :

$$N_T^\circ = N_T - N_D \qquad 4.10$$

$$N_T^- = N_D \qquad 4.11$$

on a donc

$$\frac{n}{N_c} \propto \exp\left(\frac{E_c - E_T}{kT}\right) \qquad 4.12$$

L'application de cette méthode pour des échantillons de type N surcompensé (NH2, NH3, NH4 de la figure 4.7) conduit à une position du niveau accepteur voisine de :

$$E_A \simeq E_c - 0,23 \text{ eV} \qquad 4.13$$

en bon accord avec la méthode 3 kT précédemment utilisée.

II) Echantillons P

. a) échantillons sous compensés tels que PH1, la méthode 3kT conduit à une position du niveau donneur :

E_D E_v + 0,18 eV

. b) pour les échantillons surcompensés les courbes p/N_v v.s 1/kT présentent plusieurs pentes l'une observée à basse température correspond à une énergie d'activation de 0,17eV, l'autre observée à plus haute température correspondant à 0,29 eV.

La dispersion des résultats ne permet pas de conclure sur la base de cette analyse.

En ce qui concerne les échantillons N diffusés à 1100° et surcompensés on observe une pente unique correspondant à une énergie d'activation de 0,29 eV environ. On pourrait en déduire que le niveau accepteur situé dans la demi-bande inférieure se trouve en E_v + 0,29 eV mais cette déduction ne permettrait pas d'expliquer les résultats obtenus sur des échantillons P . Il convient donc d'améliorer l'interprétation en analysant l'évolution du niveau de Fermi avec la température.

4.6. ANALYSE DES GRAPHES $E_F(T)$

Des variations de n ou de p en fonction de la température nous déduisons l'évolution du niveau de Fermi avec la température au moyen des relations :

$$E_c - E_F = kT \text{ Log } \frac{N_c}{n} \quad \text{et} \quad E_F - E_V = kT \text{ Log } \frac{N_v}{p} \qquad 4.14$$

Les graphes 4.11, 4.12, 4.13 et 4.14 donnent les résultats respectivement pour les échantillons N et P diffusés à 900° pendant 55 h et pour les échantillons N et P diffusés à 1100° pendant 2 h

Sur les graphes 4.11 et 4.12, on voit que le niveau de Fermi tend à basse température vers E_v + 0,21 eV pour les échantillons P et E_c - 0,23 eV pour les échantillons N (sauf pour l'échantillon NH_1 qui est sous compensé. Or on sait (cf. Vapaille (1969)) que, pour un échantillon surcompensé lorsqu'on extrapole la courbe E_F (T) vers T = 0°K, on obtient la position du niveau accepteur ou donneur profond. Ceci nous conduit à supposer l'existence d'un niveau accepteur vers E_c - 0,24 eV et d'un niveau donneur vers E_v + 0,21 eV.

Sur les graphes 4.13 et 4.14, on observe que le niveau de Fermi demeure bloqué dans un large domaine de température entre E_v + 0,30 eV et

Figure 4-6

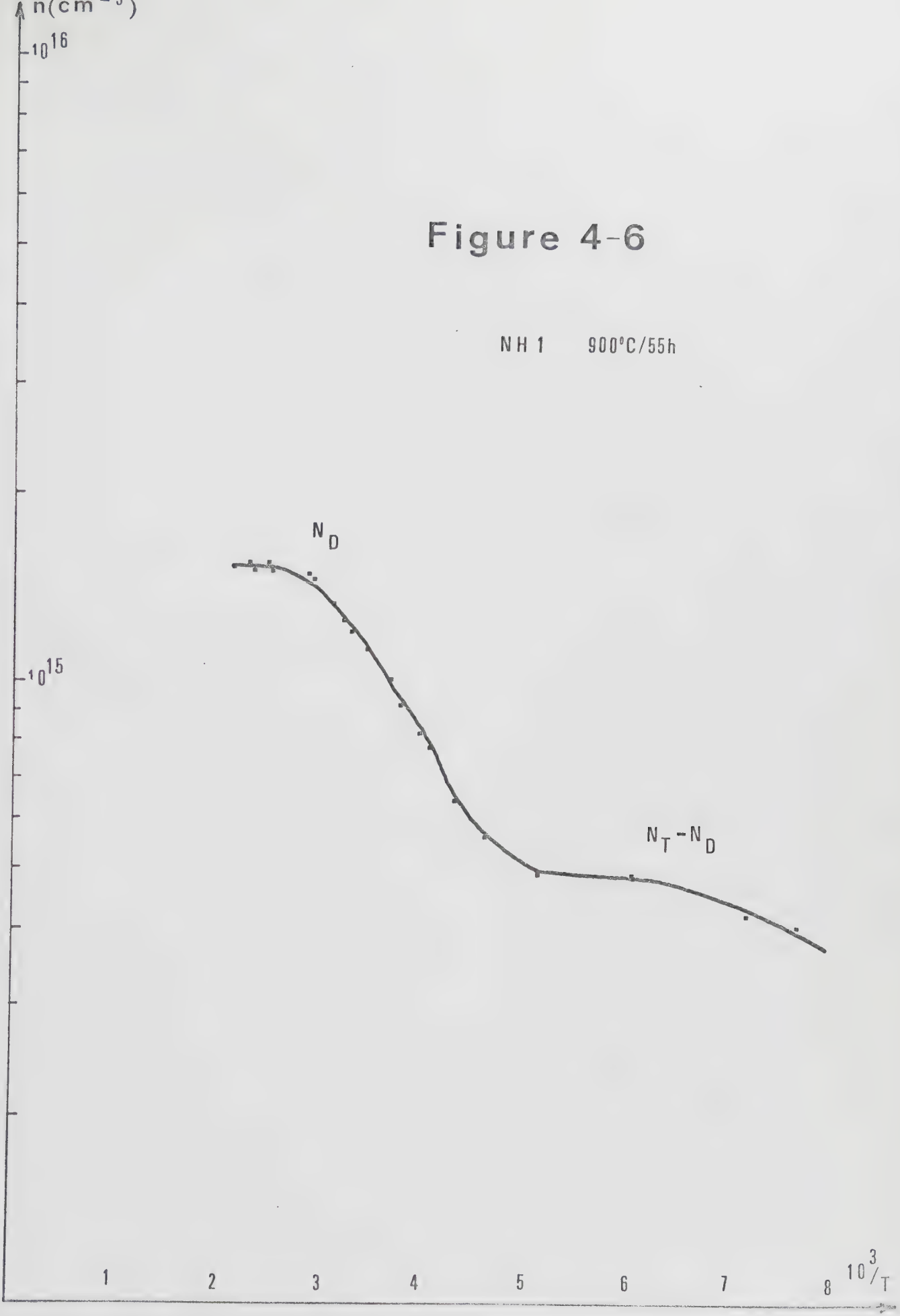


Figure 4-7

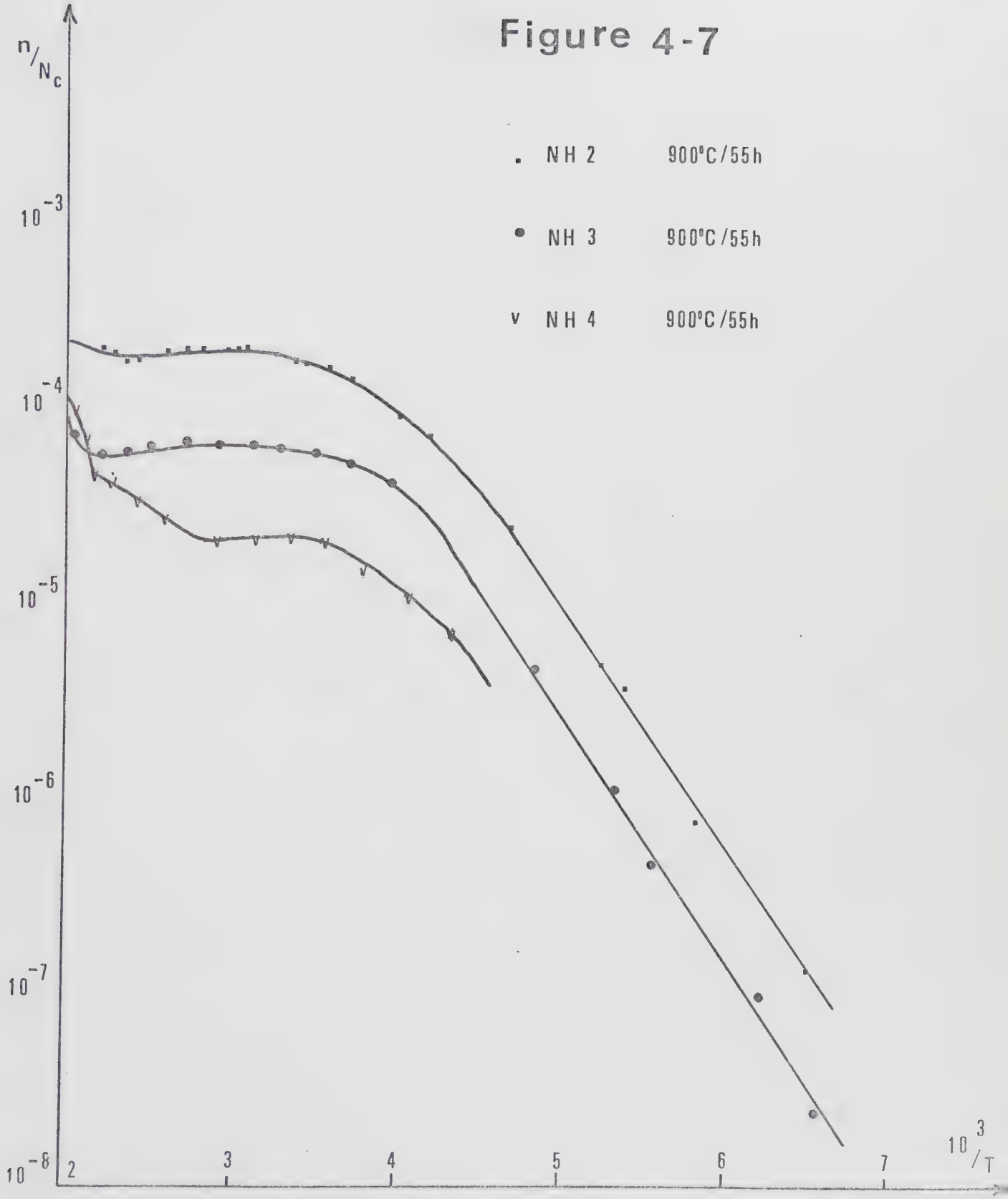

n/Nc
10^-3
10^-4
10^-5
10^-6
10^-7
10^-8
2
3
4
5
6
7
10^3/T
. NH 2 900°C/55h
• NH 3 900°C/55h
v NH 4 900°C/55h

Figure 4-8

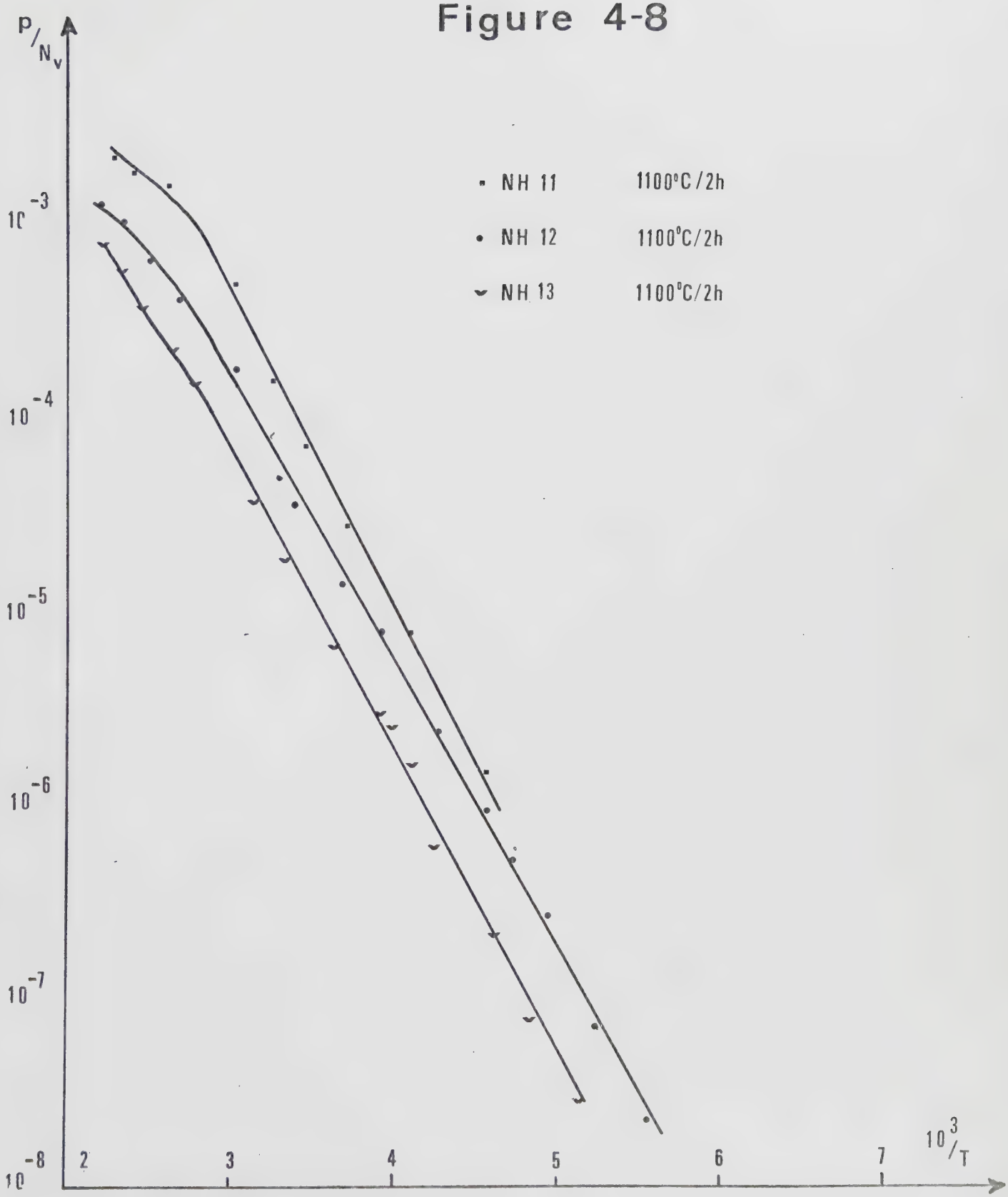
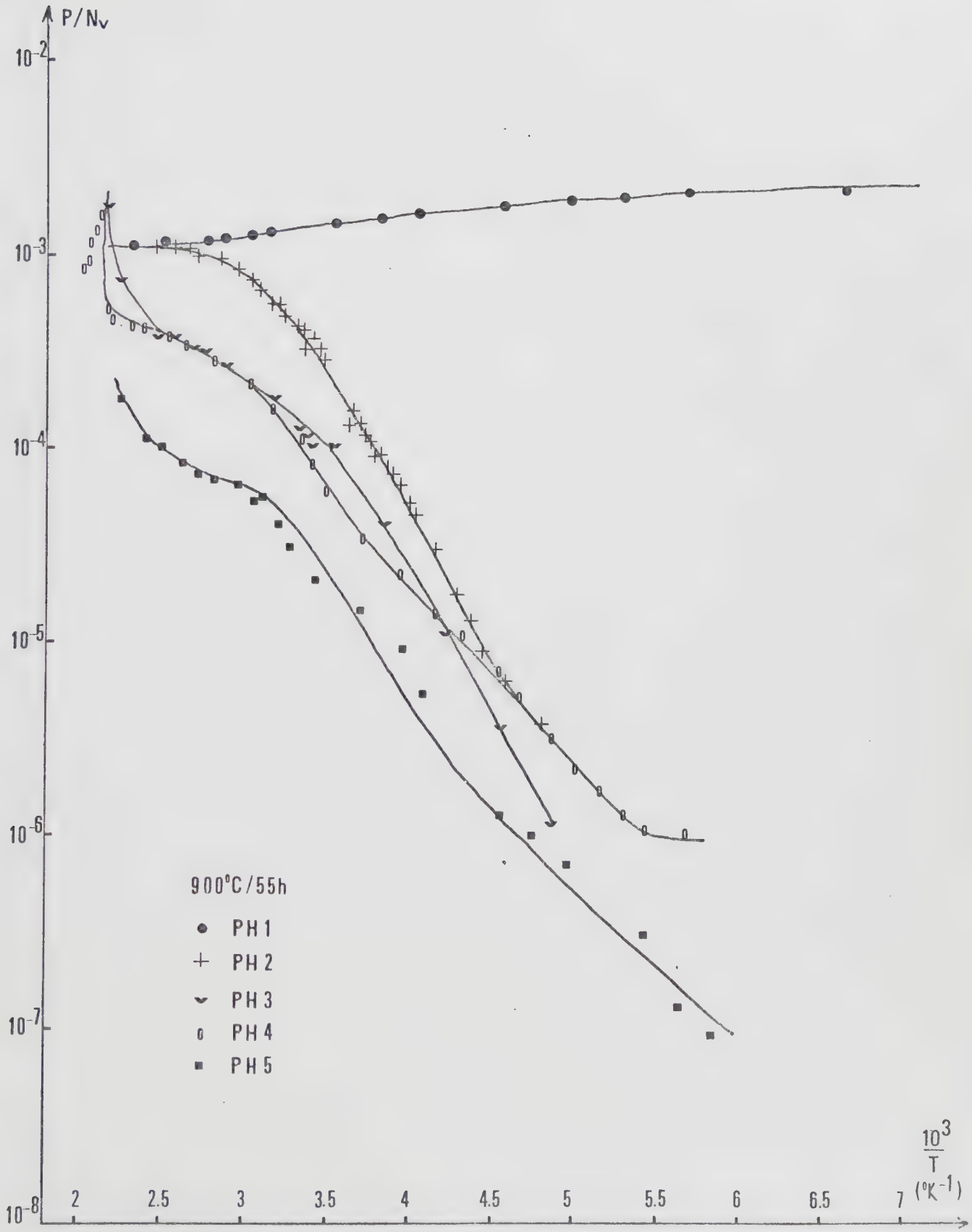

P/Nv
10-3
10-4
10-5
10-6
10-7
10-8
2
3
4
5
6
7
10³/T
• NH 11 1100°C/2h
• NH 12 1100°C/2h
• NH 13 1100°C/2h

Figure 4_9


P/Nv
10-2
10-3
10-4
10-5
10-6
10-7
10-8
900°C/55h
PH1
PH2
PH3
PH4
PH5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5
5.5
6
6.5
7
10^3/T (°K-1)

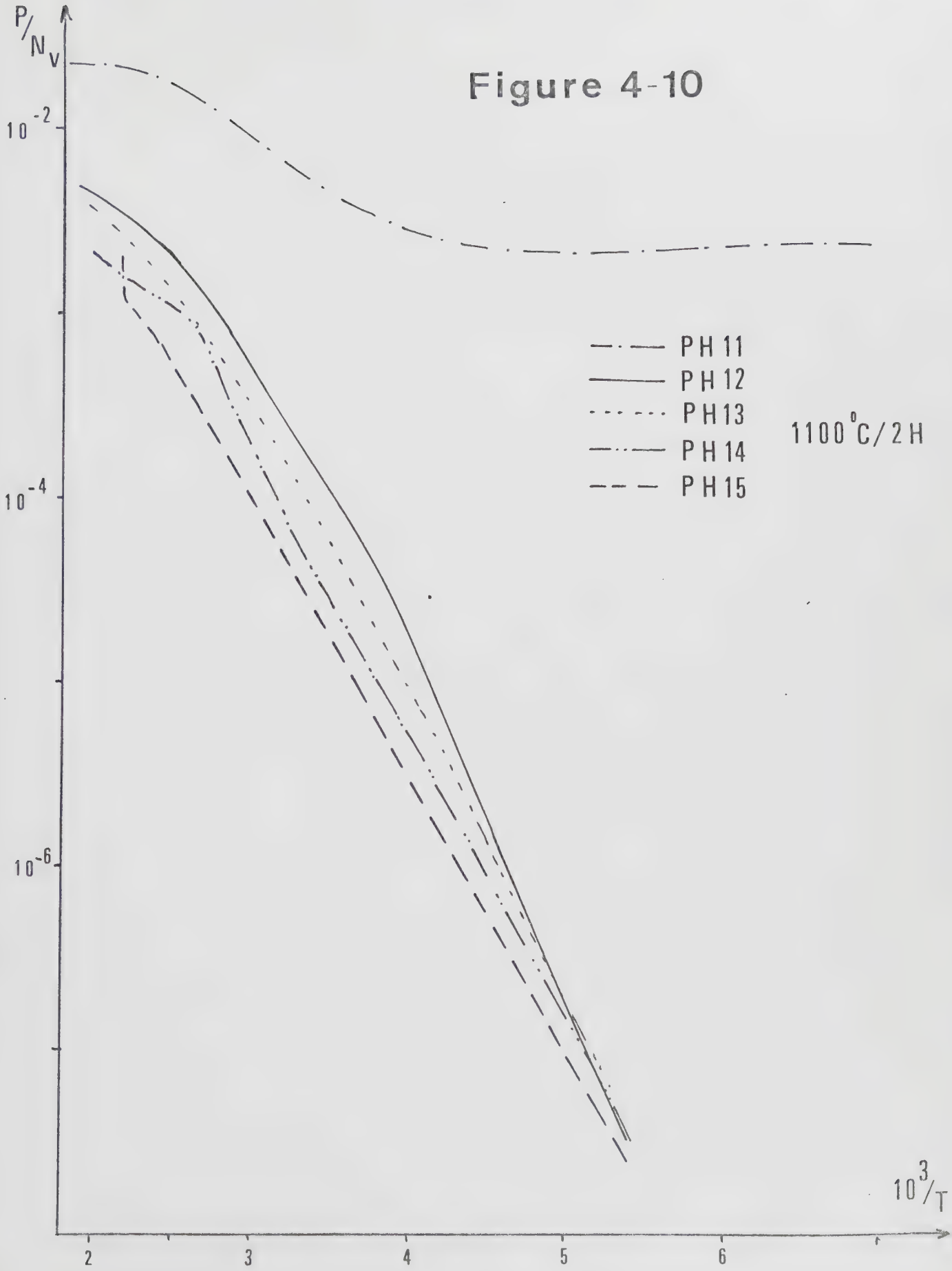
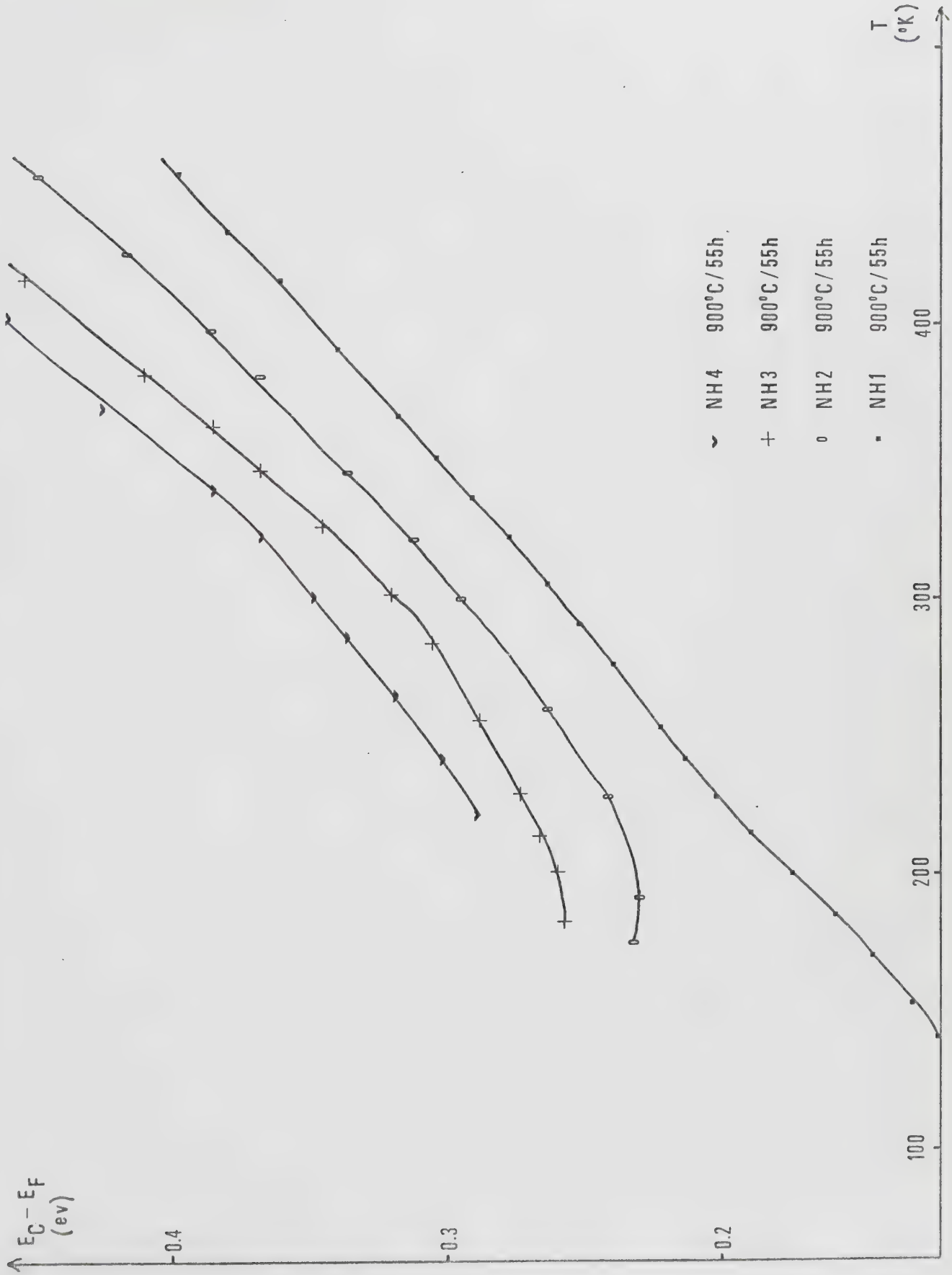


Figure 4-10

Figure 4_11


$E_C - E_F$ (ev)
0.4
0.3
0.2
100
200
300
400
T (°K)
NH4 900°C/55h
NH3 900°C/55h
NH2 900°C/55h
NH1 900°C/55h

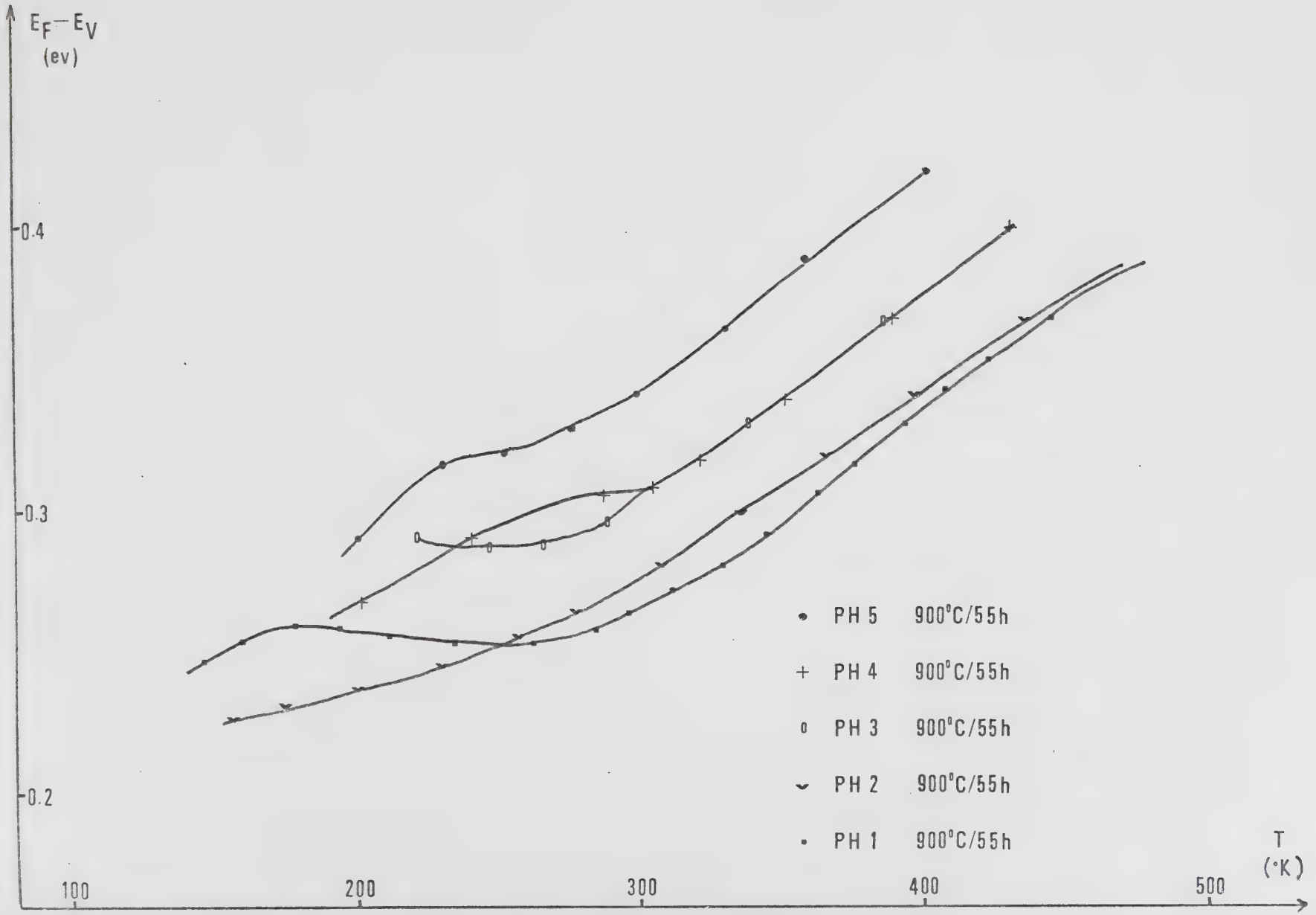

$E_F - E_V$
(ev)
0.4
0.3
0.2
100
200
300
400
500
T
(°K)
PH 5 900°C/55h
PH 4 900°C/55h
PH 3 900°C/55h
PH 2 900°C/55h
PH 1 900°C/55h

Figure 4_12

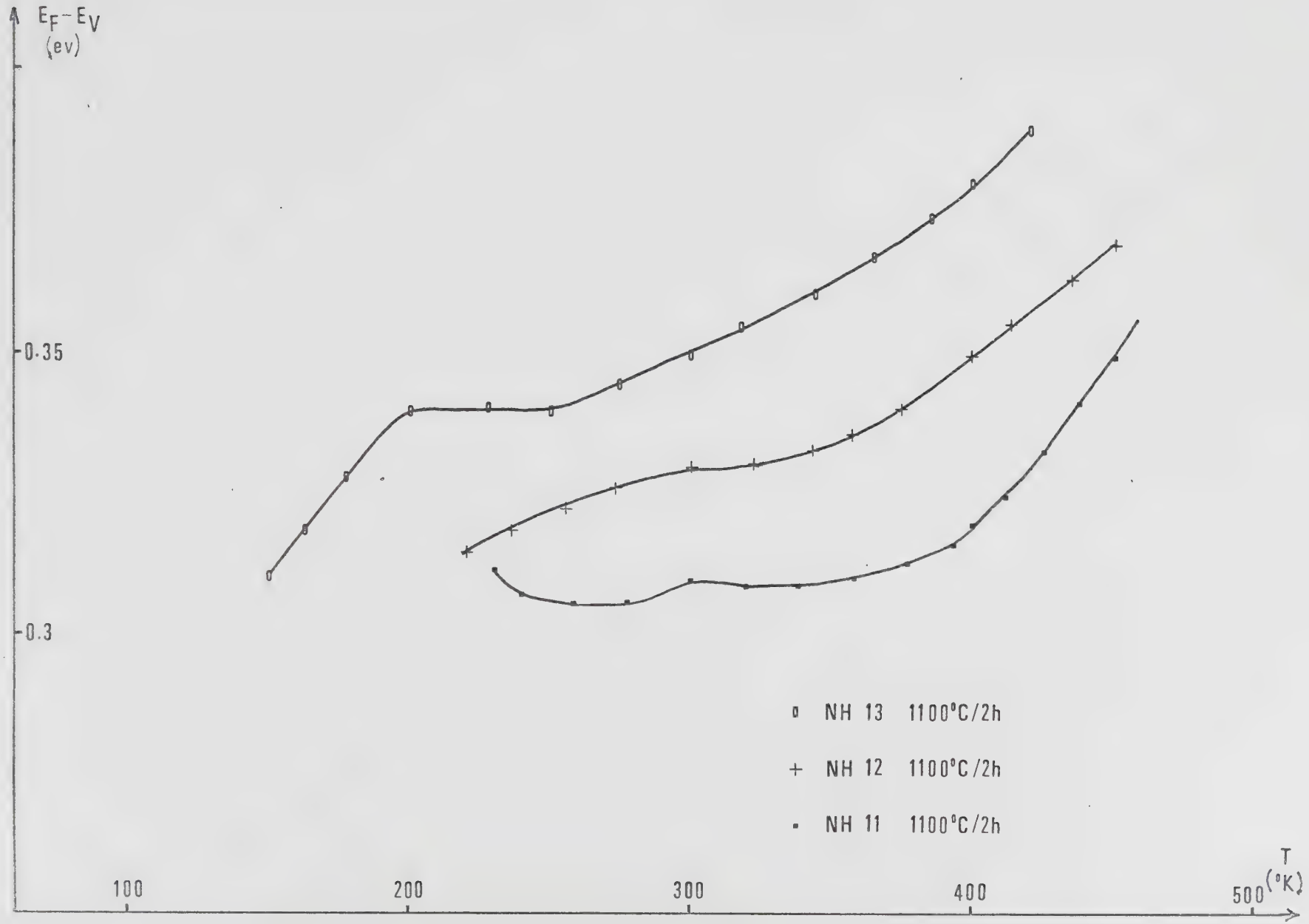

$E_F - E_V$ (ev)
0.35
0.3
NH 13 1100°C/2h
NH 12 1100°C/2h
NH 11 1100°C/2h
100
200
300
400
500
T (°K)

Figure 4_13

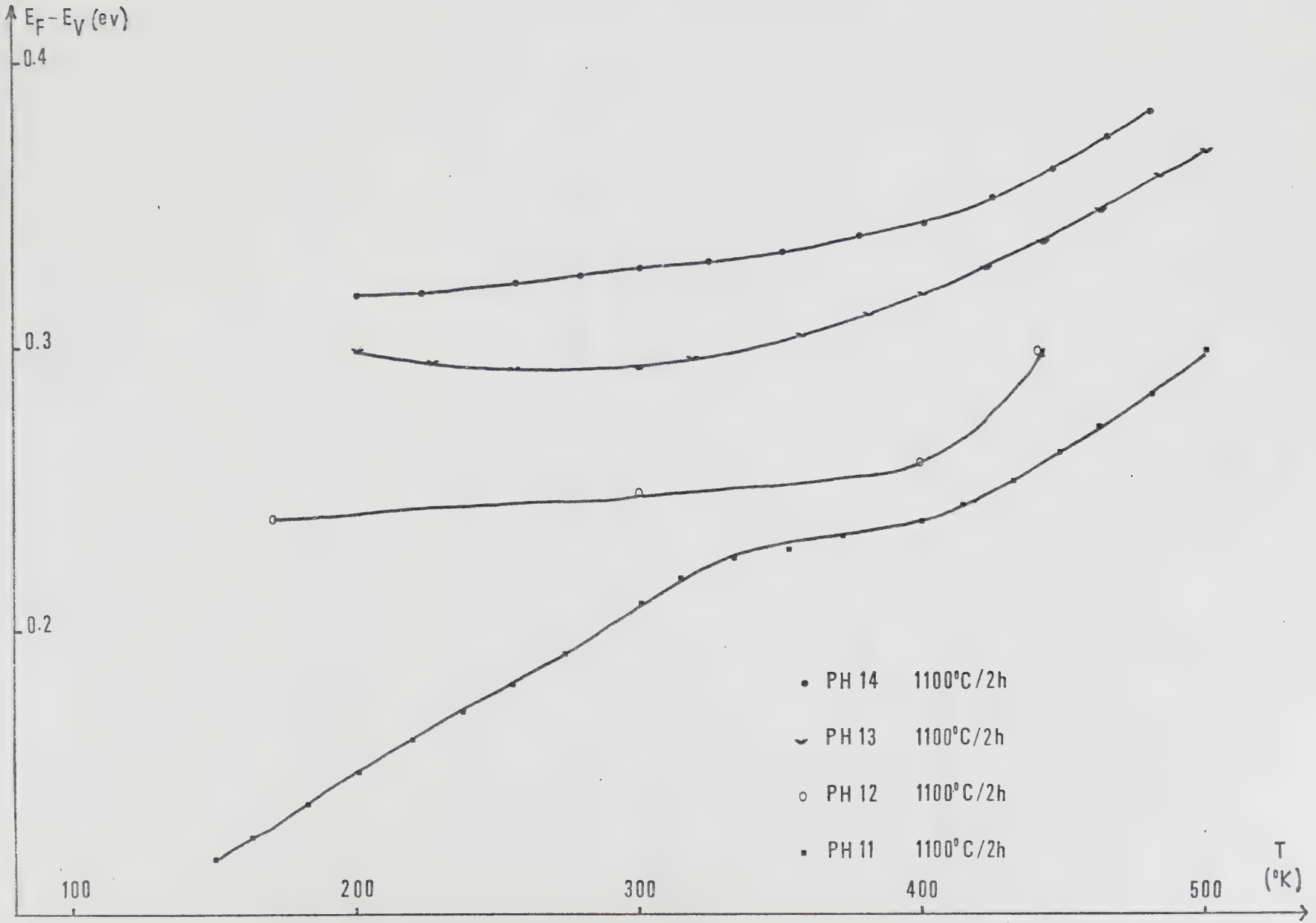

$E_F - E_V$ (ev)
0.4
0.3
0.2
PH 14 1100°C/2h
PH 13 1100°C/2h
PH 12 1100°C/2h
PH 11 1100°C/2h
100
200
300
400
500
T
(°K)

Figure 4_14

et E_v + 0,32 eV, exception faite pour les échantillons PH11 et PH22 qui ne sont pas ou peu surcompensés. Comme le montre la figure 4.15 un tel blocage du niveau de Fermi peut se produire lorsqu'il existe un niveau accepteur et un niveau donneur relativement voisins et que l'échantillon est fortement surcompensé. Le niveau de Fermi se place alors à mi-distance du niveau accepteur et du niveau donneur et y reste bloqué dans un large domaine de température. L'analyse précédente ayant révélé un niveau donneur en E_v + E_v + 0,21 eV, nous sommes conduits à supposer l'existence d'un niveau accepteur qui se situerait vers E_v + 0,39 eV (figure 4.15).

On voit au passage que lorsqu'on déduit la position d'un niveau profond de la pente des courbes n/N_c ou p/N_V v.s 1/T, on risque de confondre niveau de blocage et niveau extrinsèque.

A ce stade de l'analyse, nous avons positionné approximativement les trois niveaux :

- un niveau donneur en E_D E_V + 0,21 eV
- un niveau accepteur en E_{f1} E_C - 0,23 eV
- un niveau accepteur en E_{A2} E_V + 0,39 eV

Il convient maintenant de préciser ces positions et de déterminer les densités d'états correspondant à ces niveaux.

4.7. RESOLUTION GRAPHIQUE DE L'EQUATION DE NEUTRALITE (Diagramme de Schockley)

Partant des résultats précédents et supposant que les centres qui introduisent les trois niveaux E_D, E_{A1}, E_{A2} sont indépendants, l'équation de neutralité électrique pour un échantillon dopé au platine s'écrit :

$$p + D^+ + N_D = n + A_1^- + A_2^- + N_A \qquad 4.15$$

D^+, A_1^- et A_2^- étant respectivement les concentrations des centres donneurs et accepteurs ionisés qui sont donnés par les relations :

$$D^+ = \frac{D}{1 + \exp \frac{E_F - E_D}{kT}} \qquad 4.16$$

$$A_1^- = \frac{A_1}{1 + \exp \frac{E_{A1} - E_F}{kT}} \qquad 4.17$$

$$A_2^- = \frac{A_2}{1 + \exp \frac{E_{A2} - E_F}{kT}} \qquad 4.18$$

Pour résoudre graphiquement cette équation, on trace sur un premier graphe la variation de n et de p en fonction de E_F pour différentes températures (figure 4.16 a), ainsi qu'une droite horizontale figurant N_A ou N_D. Sur une feuille de papier calque on trace les courbes représentant le facteur d'occupation du niveau donneur :

$$f(\Delta E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{\Delta E}{kT}} \qquad \text{(fig. 4.16 b)} \qquad 4.19$$

pour les mêmes températures que précédemment. Sur deux autres feuilles de papier calque on trace les courbes représentant le facteur d'occupation correspondant aux deux niveaux accepteurs :

$$g(\Delta E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{-\Delta E}{kT}} \qquad \text{(fig. 4.16 c)} \qquad 4.20$$

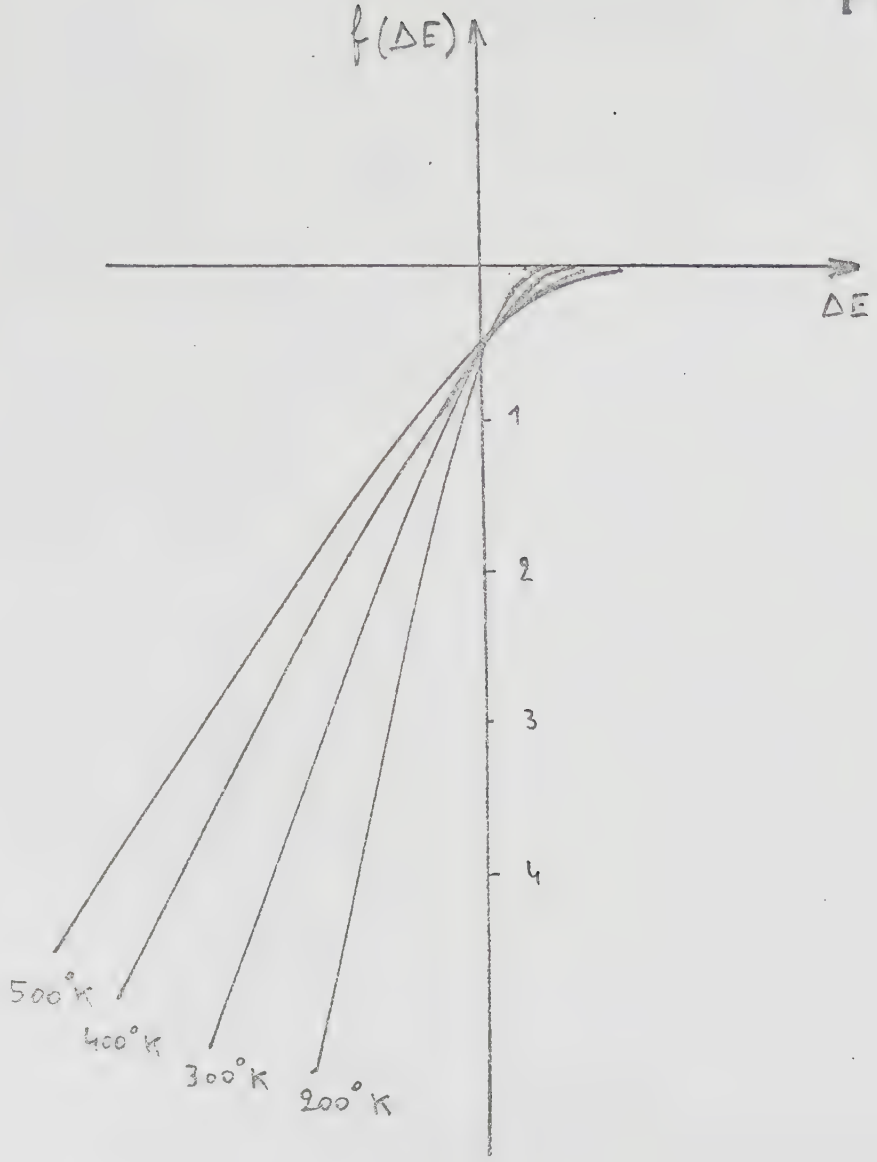
Lorsqu'on déplace horizontalement l'un des graphes réalisés sur calque par rapport à la figure 4.16, on modifie la position du niveau donneur ou accepteur considéré. Lorsque le déplacement s'effectue dans le sens vertical, on modifie la concentration du niveau correspondant. L'ajustement est poursuivi jusqu'à ce que la position du niveau de Fermi déterminée graphiquement soit voisine de la position déterminée expérimentalement pour toutes les températures étudiées. On en tire finalement des valeurs approchées de la position et de la concentration des niveaux accepteurs et donneurs, valeurs qui seront utilisées comme données de départ pour la résolution numérique de l'équation 4.15 qui sera décrite au paragraphe suivant.

La résolution graphique permet de comprendre en outre le changement brusque de pente des courbes p/N_v v.s $1/T$, ainsi que le blocage du niveau de Fermi :

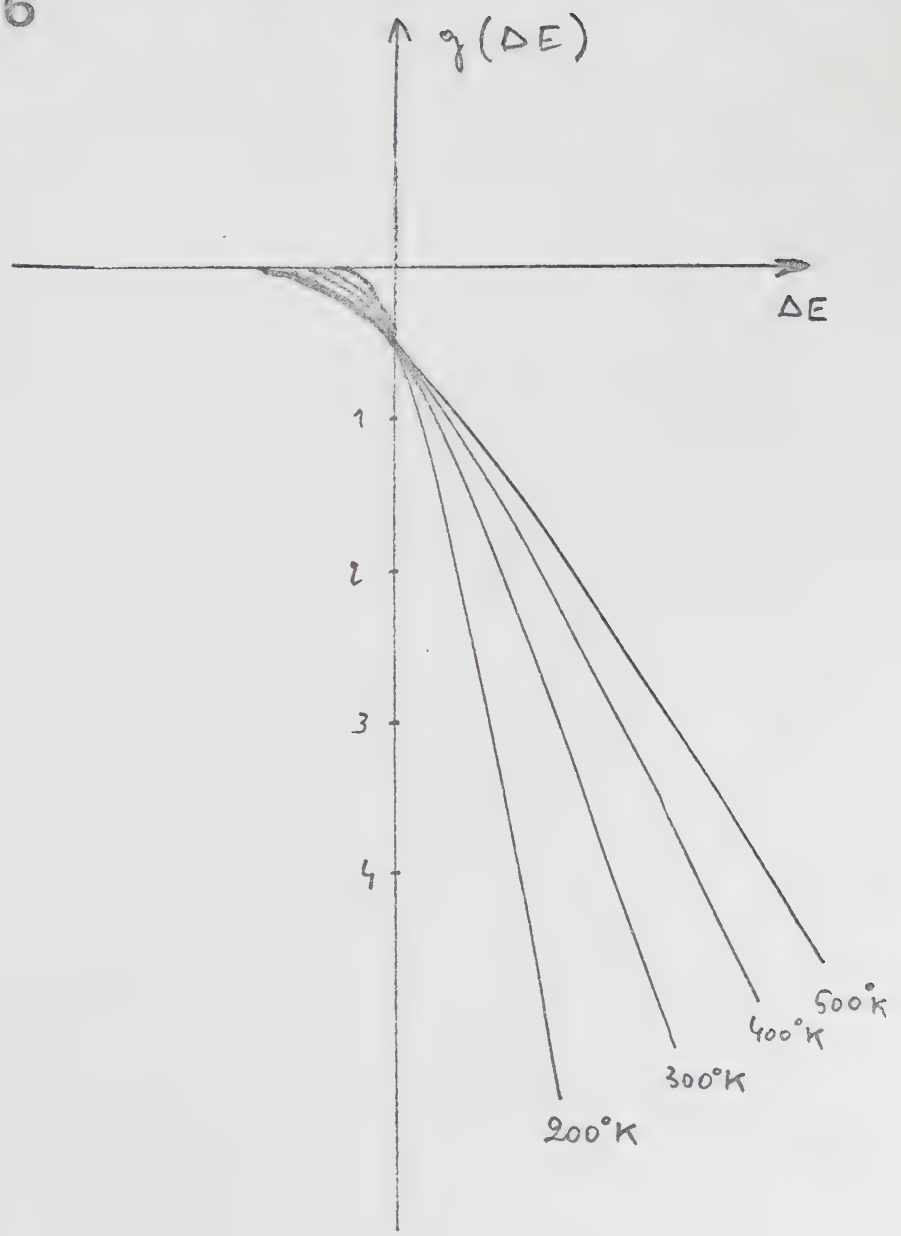
Pour un échantillon de type P initial, nous observons les situations suivantes (voir figure 4.17)

. a) Lorsque la température est suffisamment basse, le point de rencontre des courbes figurant les 2 membres de (4.15) est celui de D^+ et de N_A. La

Figure 4-16

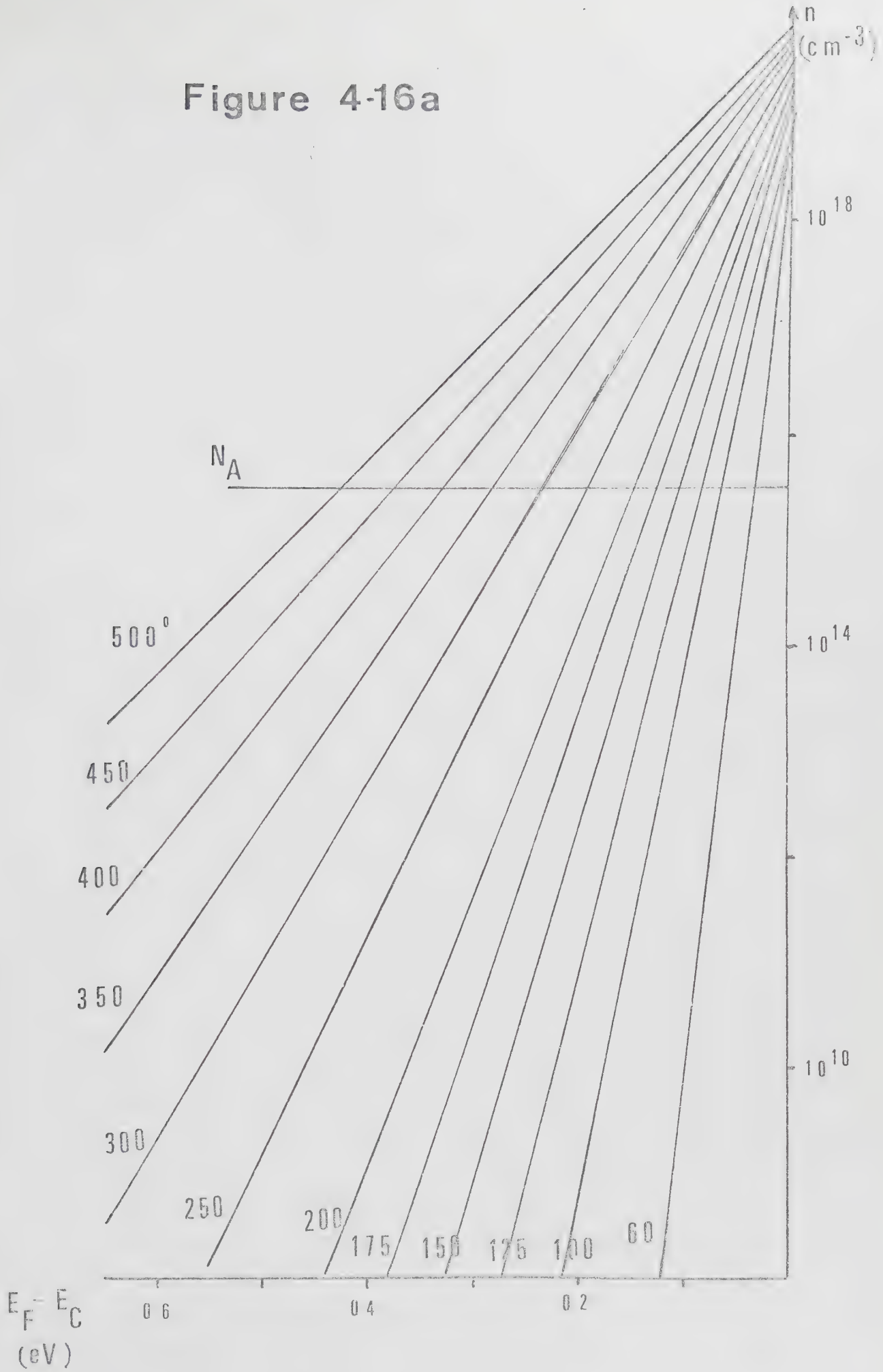


(b)



(c)

Figure 4-16a


n
(cm⁻³)
10¹⁸
10¹⁴
10¹⁰
N_A
500°
450
400
350
300
250
200
175
150
125
100
60
E_F - E_C
(eV)
0 6
0 4
0 2

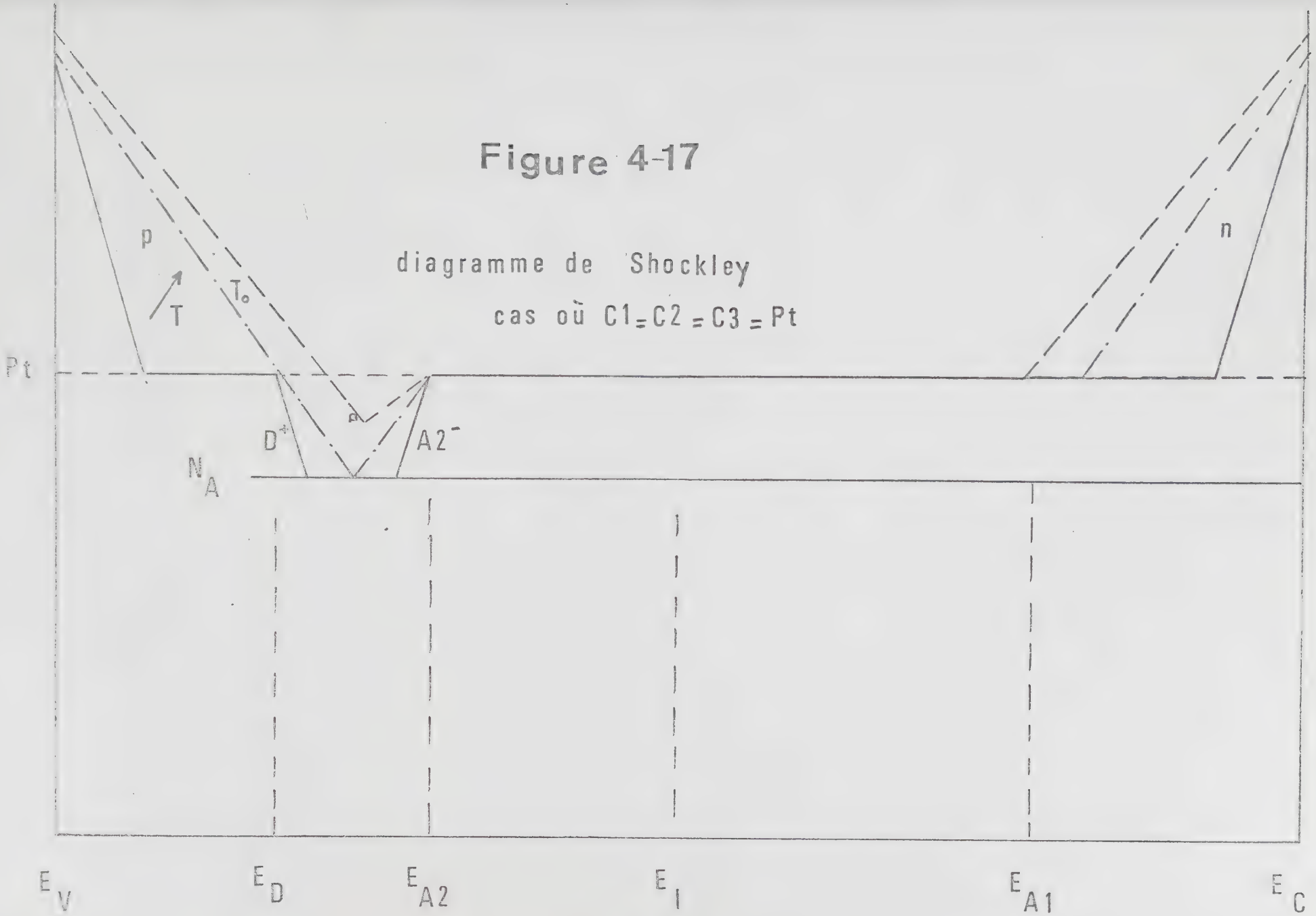


Figure 4-17
diagramme de Shockley
cas où C1 = C2 = C3 = Pt
p
T
T₀
n
Pt
D⁺
A2⁻
N_A
E_V
E_D
E_A2
E_I
E_A1
E_C

pente des courbes p/N_v v.s $1/T$ correspond alors à l'énergie d'ionisation du niveau E_D , soit ici 0,20 eV environ.

. b) quand on élève la température, les pentes de D^+ et de A_2^- diminuent. On arrive à une température T_o pour laquelle les droites D^+ et A_2^- de pente $\pm$ 1/kT se croisent sur la droite horizontale N_A : c'est le point de changement des pentes de p/N_v v.s 1/T

. c) pour des températures supérieures à T_o, le point de rencontre des droites D^+ et A_2^- se situe sur une droite verticale d'abscisse

$E_F = E_V + \frac{E_D + E_{A2}}{2}$ soit 0,29 eV environ si $D = A_2$. La pente de p/N_v v.s 1/T correspond à l'énergie : $\frac{E_{Dp} + E_{A2}}{2} - E_v$, et le niveau de Fermi est bloqué en $E_v + \frac{E_{Dp} + E_{A2}}{2}$.

Le même phénomène de blocage du niveau de Fermi est observé avec des échantillons N ayant subi une inversion de type.

L'application de cette méthode de résolution graphique nous a montré que pour une même température de diffusion les densités des niveaux E_{A1} et E_{Dp} sont égales. Ces deux niveaux peuvent donc être attribués à un même centre multivalent. Par contre, la concentration du niveau E_{A2p} est trouvée inférieure ou égale à la concentration du niveau E_{Dp}. Ce derniers niveau ne correspondrait donc pas au même type de centre. En conclusion, la diffusion de platine dans le silicium semble créer deux types de centre C1 et C2.

. C1 étant responsable des niveaux E_{Dp} et E_{A1p}
. C2 étant responsable du niveau E_{A2p}

4.8. METHODE DE RESOLUTION NUMERIQUE

Utilisant les résultats précédemment établis nous sommes amenés à écrire l'équation de neutralité électrique, pour un échantillon dopé au platine, sous la forme :

$$P + C_1^+ + N_D - (n + C_1^- + C_2^- + N_D) = 0 \qquad 4.21$$

C_1 étant un centre multivalent puisqu'il introduit deux niveaux, les concentrations C_1^+ et C_1^- sont données par des relations :

$$C_1^+ = \frac{C_1 \exp \frac{E_{D1} - E_F}{kT}}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E_{A1p}}{kT}\right) + \exp\left(\frac{E_{Dp} - E_{F1}}{kT}\right)} \qquad 4.22$$

$$C_1^- = \frac{C_1 \exp \frac{E_F - E_{A1}}{k_T}}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E_{A1p}}{kT}\right) + \exp\left(\frac{E_{Dp} - E_F}{kT}\right)} \qquad 4.23$$

C_2 étant monovalent on a simplement

$$C_2^- = \frac{C_2}{1 + \exp\left(\frac{E_{A1p} - E_F}{kT}\right)} \qquad 4.24$$

L'équation 4.21 est résolue numériquement au moyen d'un programme de calcul donné dans l'annexe 3. Le processus de résolution est le suivant :

. on introduit la température et le dopage initial déduit de la résistivité du cristal avant la diffusion.

. on introduit les concentrations C1, C2 et les positions des niveaux considérés comme paramètres ajustables.

. se donnant une position approximative du niveau de Fermi, on calcule l'expression 4.21 et suivant le signe de cette expression on déplace le niveau de Fermi dans le sens convenable jusqu'à obtenir inversion du signe de 4.21.

L'opération est effectuée pour différentes températures les paramètres C_1, C_2, E_{Ap1}, E_{Ap2} et E_D sont ajustés de façon à ce que les courbes $E_F(T)$ théoriques et expérimentales soient aussi voisines que possible. La figure (4.18) donne un exemple d'accord.

Les valeurs des paramètres ajustables qui conduisent au meilleur accord pour les différents échantillons étudiés sont rassemblés dans le tableau 4.1 (les concentrations sont exprimées en unité 10^{15} cm^{-3} et les niveaux sont repérés par leur distance à la limite de bande la plus voisine (exprimée en eV).

De ce tableau on peut dégager les résultats suivants :

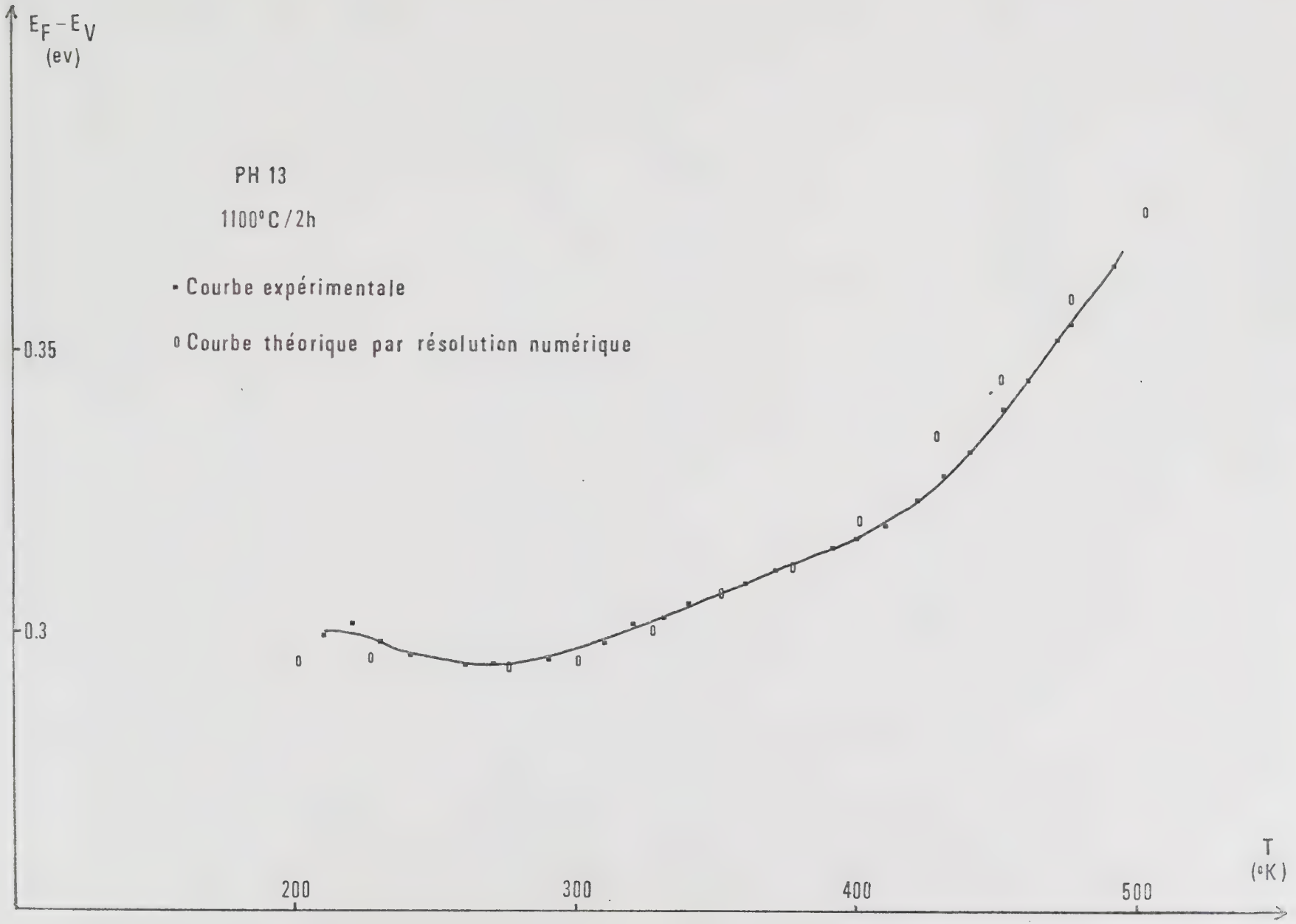

$E_F - E_V$
(ev)
PH 13
1100°C / 2h
• Courbe expérimentale
o Courbe théorique par résolution numérique
0.35
0.3
200
300
400
500
T
(°K)

Figure 4-18

1°) Position des niveaux

Les positions moyennes trouvées pour les trois niveaux sont les suivants :

$$E_{Dp} = E_V + 0,21 \text{ eV}$$

$$E_{Ap1} = E_c - 0,23 \text{ eV}$$

$$E_{Ap2} = E_v + 0,36 \text{ eV}$$

2°) Densité des niveaux

Les densités trouvées pour les niveaux E_{Dp} et E_{Ap1} sont environ

densité	diffusion
$2\ 10^{15}\ cm^{-3}$	900°/50 h
$3.10^{16}\ cm^{-3}$	1100°/2 h

Ces densités correspondant aux concentrations trouvées par la méthode radiochimique (voir chapitre 3). Ces deux niveaux peuvent donc être attribués au platine probablement en position substitutionnelle.

La densité trouvée pour le niveau E_{Ap2} est inférieure ou égale à celle du niveau E_{Dp} et semble dépendre du dopage de l'échantillon. Ce niveau correspondrait à un autre type de centre peut être une association du platine avec une autre impureté ou un défaut dont la concentration serait liée au dopage.

Chapitre 5

CAPACITES ET COURANTS INVERSES DES JONCTIONS AU SILICIUM DOPEES AU PLATINE

Nous avons vu au chapitre 2 que l'existence de centre introduisant des niveaux profonds (CNP) dans la zone de charge d'espace (ZCE) d'une jonction polarisée en inverse.

- 1) modifiait la capacité de la jonction qui est liée, par l'intermédiaire de l'épaisseur de la ZCE, à l'état de charge des CNP.

- 2) augmentait le courant inverse aussi bien dans l'obscurité que sous illumination, les transitions thermiques ou optiques étant facilitées par l'existence de niveaux profonds dans la bande interdite.

Ces propriétés ont suggéré à Sah et ses collaborateurs (Sah 1970) un ensemble de méthodes permettant de déduire les différents paramètres caractérisant les CNP de mesures de capacité et de courant de jonctions polarisées en inverse.

Nous avons appliqué quelques unes de ces méthodes d'investigation à l'étude de jonctions N^+P ou P^+N dopées au platine.

Nous allons tout d'abord décrire les méthodes d'élaboration des diodes utilisées, puis nous montrerons comment on peut déduire des mesures effectuées, l'état de charge, la concentration, les vitesses de réémission thermique, les sections efficaces de capture et la position des niveaux introduits par les CNP.

5.1. ELABORATION DES DIODES DOPEES AU PLATINE

Afin de mettre en oeuvre commodément les méthodes d'investigation proposées par Sah, il convient :

. 1) d'avoir des jonctions très dissymétriques et abruptes

. 2) d'avoir des concentrations uniformes d'impureté de dopage et de CNP dans la ZCE de ces jonctions.

. 3) d'avoir un rapport de compensation inférieur à 1, mais toutefois pas trop petit pour ne perdre de sensibilité. Le rapport de compensation idéal est compris entre 0,3 et 0,5.

La deuxième condition nous a amenés à réaliser la jonction "à froid" après diffusion du platine. En effet lorsqu'on diffuse du platine dans un matériau dopé de façon inhomogène le platine est "pompé" par les régions les plus dopées il en résulte une concentration de platine inhomogène au voisinage de plan de jonction. Ceci est dû à ce que les zones diffusées étant plus disloquées la conversion interstitiel substitutionnel y est facilitée. Deux méthodes de réalisation des jonctions ont été utilisées.

. 1) diodes à barrière de surface
. 2) diodes implantées

5.1.1. Diodes à barrière de surface

On part d'une tranche qui a subi une diffusion de platine et à laquelle on a enlevé par polissage chimique 30 à 40 µ pour chaque face pour que la concentration en platine soit homogène. On réalise un contact arrière par métallisation d'or suivi d'un microalliage. Une diode Schottky est réalisée sur l'autre face par métallisation à travers masque. Le métal employé est l'or pour les tranches de type N (hauteur de barrière de l'ordre de 0,80 eV) et l'aluminium pour les tranches de type P (hauteur de barrière de l'ordre de 0,65 eV). Les motifs sont alors découpés au diamant et montés sur embase.

Les jonctions ainsi réalisées sont idéalement abruptes et dissymétriques. Toutefois les courants inverses sont généralement très élevés.

5.1.2. Diodes implantées

On part d'une tranche diffusée platine et rodée sur les deux faces. Pour réaliser la diode on utilise une technologie planar :

. 1) dépôt de silice pyrolytique d'épaisseur 8000 Å environ obtenu dans un four porté à 450° et balayé par un mélange d'oxygène et de tétraéthoxysilane (fig. 5.1.a)

. 2) ouverture dans la silice de fenêtres circulaires à travers lesquelles l'implantation doit se faire (fig. 5.1.b)

. 3) métallisation titane (300 Å) - aluminium (8000 Å) (fig. 5.1.c)

. 4) ouverture dans cette métallisation suivant les mêmes motifs qu'à l'étape 2 (fig. 5.1.d)

Il n'est pas possible d'opérer simultanément l'ouverture à travers aluminium et silice, en effet le bain d'attaque de la silice attaque la résine photosensible utilisée pour la dépouille de l'aluminium-titane.

Les implantations ont été effectuées par Monsieur Chaumont du Laboratoire de Spectrométrie de Masse de l'IPN d'Orsay que nous remercions bien vivement de l'aide qu'il nous a apportée. Les éléments implantés sont respectivement le phosphore pour les diodes N^+P et le bore pour les P^+N.

Le faisceau ionique est balayé sur toute la tranche par un système de déviation électrostatique croisé, toutefois des jonctions ne sont réalisées à la surface du silicium qu'à l'endroit des ouvertures, le faisceau étant arrêté partout ailleurs par la couche d'aluminium (fig. 5.1.e)

L'énergie du faisceau est comprise entre 15 et 50 KeV, les doses implantées étant de l'ordre de 500 µC, ce qui correspond à des concentrations superficielles de l'ordre de 2.10^{15} atomes par cm^2.

Après implantation l'aluminium et le titane sont enlevés puis les tranches sont recuites à 600°C pendant 30 minutes avec entrée et sortie lente de façon à éliminer les défauts créés par le bombardement ionique.Ce traitement thermique ne modifie en rien les propriétés du silicium dopé au platine, les phénomènes de restauration n'intervenant qu'au-dessus de 700°C (Binet (1968), Glinchuk et col (1965).

Pour les échantillons destinés à des mesures faisant intervenir une excitation optique des centres, il est nécessaire de réaliser une métallisation en anneau (fig. 5.1.f) qui masque la périphérie de la jonction. Comme cette jonction se trouve alignée au bord de la jonction il y a risque de court-circuit à cet endroit. Pour éviter ce genre d'ennui on est amené à enlever la couche de silice puis redéposer un oxyde pyrolytique que l'on ouvre à un diamètre inférieur au diamètre implanté (fig. 5.1.g). L'anneau peut être alors réalisé sans risque.

Le contact arrière est réalisé par micro alliage d'or. Les motifs sont découpés au diamant, montés sur embasse et une thermo-compression est effectuée sur l'anneau.

Sur les figures 5.2, on représente deux exemples de caractéristique courant-tension pour une diode P^+N implantée bore et une diode N^+P implantée phosphore.

Sur le tableau 5.1, nous présentons les caractéristiques des diodes à barrière de surface et des diodes implantées que nous avons utilisées dans les expériences qui vont être décrites.

Tableau 5.1.

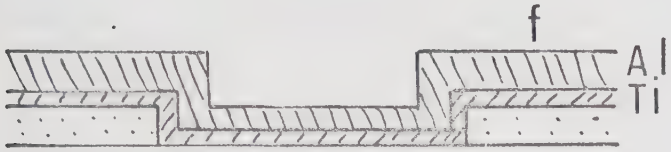
n°	type	technologie	N_A ou N_D (4 pointes)	N_I (capacité)	diffusion Pt	conc. Pt estimée
J5	P	implantation P	$1{,}01 \cdot 10^{16}$	$1{,}02 \cdot 10^{16}$	1100°/2 H	$2 \cdot 10^{16}$
2B	P	"	$2{,}75 \cdot 10^{16}$	$2{,}67 \cdot 10^{26}$	"	"
2D1	P	barrière de surface	$4{,}8 \cdot 10^{15}$	$4{,}32 \cdot 10^{15}$	900°/50 H	$2 \cdot 10^{15}$
2J1	N	"	$7{,}5 \cdot 10^{15}$	$7{,}2 \cdot 10^{15}$	"	"
1K1	N	"	$3{,}95 \cdot 10^{15}$	$3{,}42 \cdot 10^{14}$	"	"

Les concentrations sont exprimées en cm^{-3}

Figure 5-1

dépot SiO_2

(a)

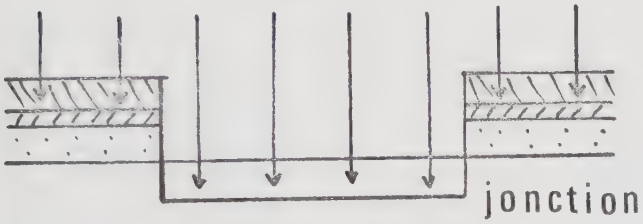


ouverture

(b)

métallisation

(c)



ouverture

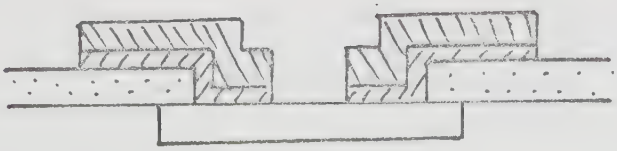
(d)

implantation

(e)

métallisation anneau

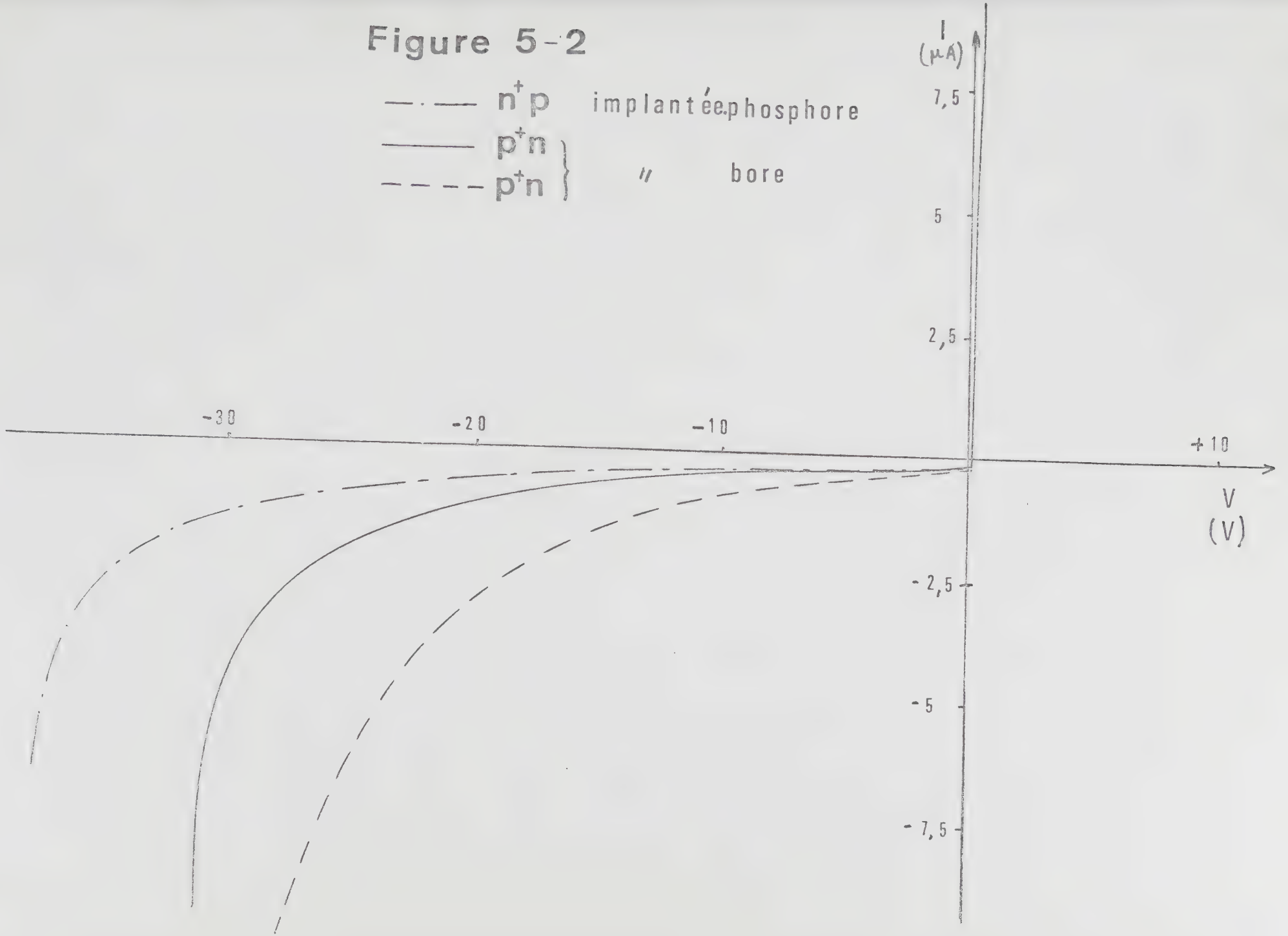
(f)



métallisation après réoxydation

(G)

Figure 5-2


n+p implantée phosphore
p+n
p+n
//
bore
I
(μA)
7,5
5
2,5
-30
-20
-10
+10
V
(V)
-2,5
-5
-7,5

5.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les méthodes d'investigation des propriétés des CNP, proposées par Sah et ses collaborateurs, nécessitent la mesure de capacités et de courant de diodes polarisées en inverse dans les conditions suivantes :

. 1) la température doit pouvoir être abaissée suffisamment pour que la réémission thermique des porteurs piégés sur ces centres soit négligeable.

. 2) la diode doit pouvoir être éclairée par un rayonnement ultraviolet ou ou un rayonnement monochromatique infra-rouge.

Dans ce but, la diode montée sur son embase est bridée sur un bloc de cuivre soudé à la queue d'un cryostat à azote liquide par l'intermédiaire d'une pièce en inox faisant office de résistance thermique (figure 5.3). La température de l'échantillon peut être ainsi ajustée au moyen d'une résistance chauffante W soudée dans le bloc de cuivre. Pour certaines expériences, il est nécessaire de descendre à des températures inférieures à celle de l'azote liquide, ceci est obtenu en pompant sur le bain d'azote liquide. On descend ainsi jusqu'à 60°K environ.

L'illumination de la diode par un rayonnement infrarouge ou ultraviolet est effectué à travers une fenêtre soit en chlorure de sodium pour l'infrarouge, soit en fluorure de lithium en ultra-violet.

L'éclairement ultra-violet est fourni par une lampe à vapeur de mercure contenu dans une ampoule en verre de Wood et émettant principalement une radiation de 3690Å de longueur d'onde.

L'éclairement monochromatique infra-rouge est fourni par un monochromateur à réseau Jobin et Yvon dont le flux peut être dirigé soit sur la diode à illuminer soit sur un thermocouple.

Les mesures de capacité de jonction en fonction de la tension de polarisation inverse se font à l'aide d'un pont Boonton 75 C à cellule de polarisation incorporée et à une fréquence de 500 kHz. L'amplitude du signal de mesure est réglé à 25 mV.

Le photo courant est mesuré au moyen d'un amplificateur synchrone piloté par un chopper optique qui hache le faisceau ultraviolet ou infrarouge.

5.3. ETAT DE CHARGE DU PLATINE DANS LA Z.C.E. D'UNE JONCTION

Cet état de charge peut être déterminé par mesure de la capacité de jonction en fonction de la polarisation inverse. Les jonctions que nous

avons élaborées étant fortement dissymétriques, abruptes et ayant une concentration en impureté de dopage et en CNP uniforme dans la ZCE, il existe une relation linéaire entre l'inverse du carré de la capacité et la tension de polarisation inverse comme il résulte des relations 2.18 et 2.19

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2 \quad (V_D - V_R)}{q \, \varepsilon_o \, \varepsilon \, N_I \, s^2} \qquad 5.1$$

. s étant la surface de la jonction

. N_I est la concentration totale en impuretés ionisées c'est-à-dire les impuretés de dopage plus les CNP.

De la pente de la droite $1/C^2$ v.s V_R, on déduit N_I . La mesure est faite sur deux diodes issues d'un même cristal, l'une n'ayant pas subi de diffusion de platine, l'autre contenant du platine. Pour la première, on doit avoir :

$$N_I = N_D \text{ (ou } N_A) \qquad 5.2$$

pour la seconde, on doit avoir :

$$N_I = N_D \text{ (ou } N_A) + \text{ conc. des CNP positifs } - \text{ conc. des CNP négatifs} \qquad 5.3$$

Expérimentalement on trouve (voir tableau 5.1) pour toutes les diodes étudiées qu'elles contiennent du platine ou non,

$$N_I \simeq N_D \text{ (ou } N_A)$$

N_A ou N_D étant déterminé à partir de la résistivité mesurée par la méthode 4 pointes sur la tranche avant diffusion.

Ce résultat nous conduit à penser que :

. ou bien tous les atomes de platine sont neutres dans la ZCE

. ou bien la concentration des CNP négatifs est égale à la concentration des CNP positifs.

D'après les considérations développées au paragraphe 2-6 et d'après la position et la nature des niveaux déterminées au chapitre 4, c'est la première hypothèse qui doit être retenue. En effet, le niveau accepteur en E_c - 0,23 eV et le niveau donneur en E_v + 0,21 eV doivent être neutres . Quant au niveau E_v + 0,360 V, étant accepteur dans la demi-bande inférieure, il devrait être négatif, mais nous avons vu qu'il ne semble pas agir dans des matériaux sous-compensés.

Ces premières mesures confirment donc la nature et la position des niveaux déterminés par Effet Hall.

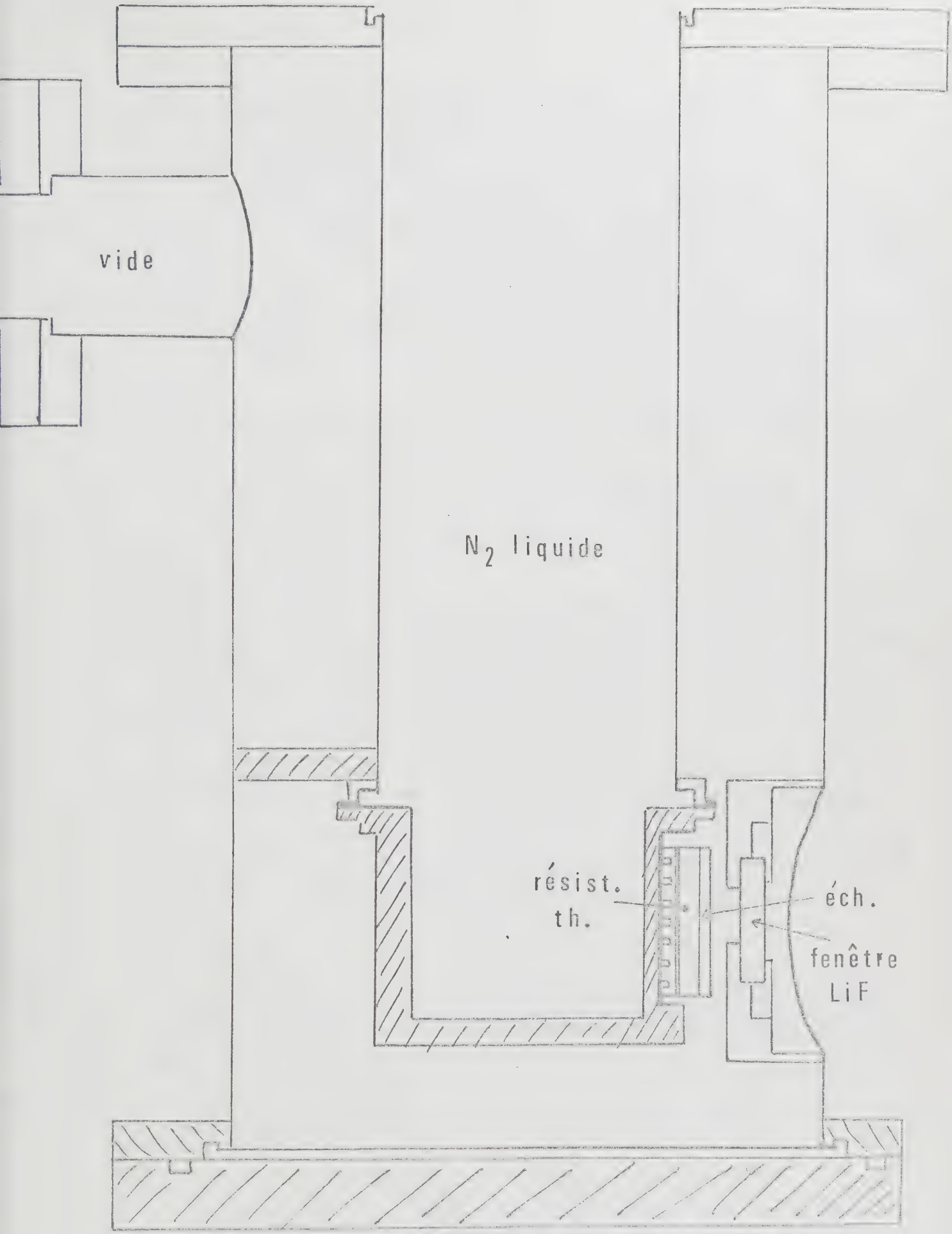


Figure 5-3

5.4. CONCENTRATION DU PLATINE DANS LA ZCE D'UNE JONCTION

5.4.1. Méthode de mesure

La méthode consiste à faire varier l'état de charge des CNP ce qui a pour effet de modifier N_I et par conséquent l'épaisseur de la ZCE et donc la capacité de jonction. Le déroulement de l'expérience est le suivant (la discussion étant faite pour une diode P^+N dopée au platine):

. a) à température ambiante, la diode est polarisée en inverse, d'après ce que nous avons vu au paragraphe précédent tous les atomes de platine sont neutres.

. b) la diode est refroidie sous polarisation jusqu'à 60°K. Les atomes de platine restent à l'état neutre.

La capacité de la jonction est alors mesurée en fonction de la polarisation inverse. De cette première mesure on déduit la concentration des impuretés ionisées dans la ZCE qui est alors égale à celle des impuretés de dopage. On détermine donc N_D.

. c) la diode étant maintenue à 60°K, la polarisation est ramenée à zéro . Les électrons de la région N envahissent la zone déserte et sont capturés sur le niveau accepteur du platine qui est rapidement saturé puisque le matériau est sous compensé (voir figure 5-4) . Tous les atomes de platine deviennent donc négatifs.

. d) la diode est de nouveau polarisée en inverse. Les électrons libres sont rapidement chassés de la ZCE, mais les atomes de platine demeurent dans l'état de charge négatif. En effet pour retourner à l'état neutre, il faudrait qu'ils puissent réémettre un électron dans la bande de conduction, mais à 60°K la vitesse d'émission thermique est négligeable:

$$U_{en} = c_n \; n_1 \; P_t^- \simeq 10^7 \; cm^{-3} \; s^{-1} \qquad 5.4$$

Une nouvelle mesure de la capacité en fonction de la tension inverse permet de déterminer une nouvelle concentration d'atomes ionisés N'I qui vaut maintenant

$$N'_I = N_D - N_T \qquad 5.5$$

On trouve finalement :

$$N_T = N_I - N'_I \qquad 5.6$$

5.4.2. Résultats obtenus sur des diodes à concentration de platine uniforme.

Les figures 5.5 et 5.6 montrent les résultats obtenus avec la diode

N^+P-2D1 et la diode P^+N-2J1 (cf. tableau 5.1). Les données expérimentales ont été présentées sous la forme $1/C^2$ v.s. V_R. On constate une variation linéaire de $1/C^2$ en fonction de V_R ce qui confirme que la jonction est abrupte et que la concentration d'impuretés ionisées est uniforme. On observe :

. 1) que la pente de la droite proportionnelle à $1/N_I$ d'après la relation 5.1 est la même à température ordinaire et à 77°K lorsque la diode a été refroidie sous polarisation. Cette pente permet de déterminer N_D ou N_A.

. 2) que la pente est différente à 77°K lorsque la mesure a été faite après refroidissement sous polarisation (étape b ci-dessus) ou lorsque la mesure a été faite après suppression de la polarisation (étape d ci-dessus). La différence des pentes donne la concentration des atomes de platine. On trouve:

diode	conc. Platine	de diffusion
2J1	$2{,}5.10^{15}$ cm^{-3}	900°/50 h
2D1	$1{,}5.10^{15}$ cm^{-3}	900°/50 h

On remarque que la concentration de platine ainsi déterminée est voisine de la concentration obtenue à partir des mesures d'effet Hall pour le même type de diffusion. D'autre part ces concentrations de platine électriquement actif sont du même ordre de grandeur que les concentrations globales déterminées par analyse par activation. On en conclut que les phénomènes de précipitation ne sont pas importants pour les diffusions que nous avons étudiées.

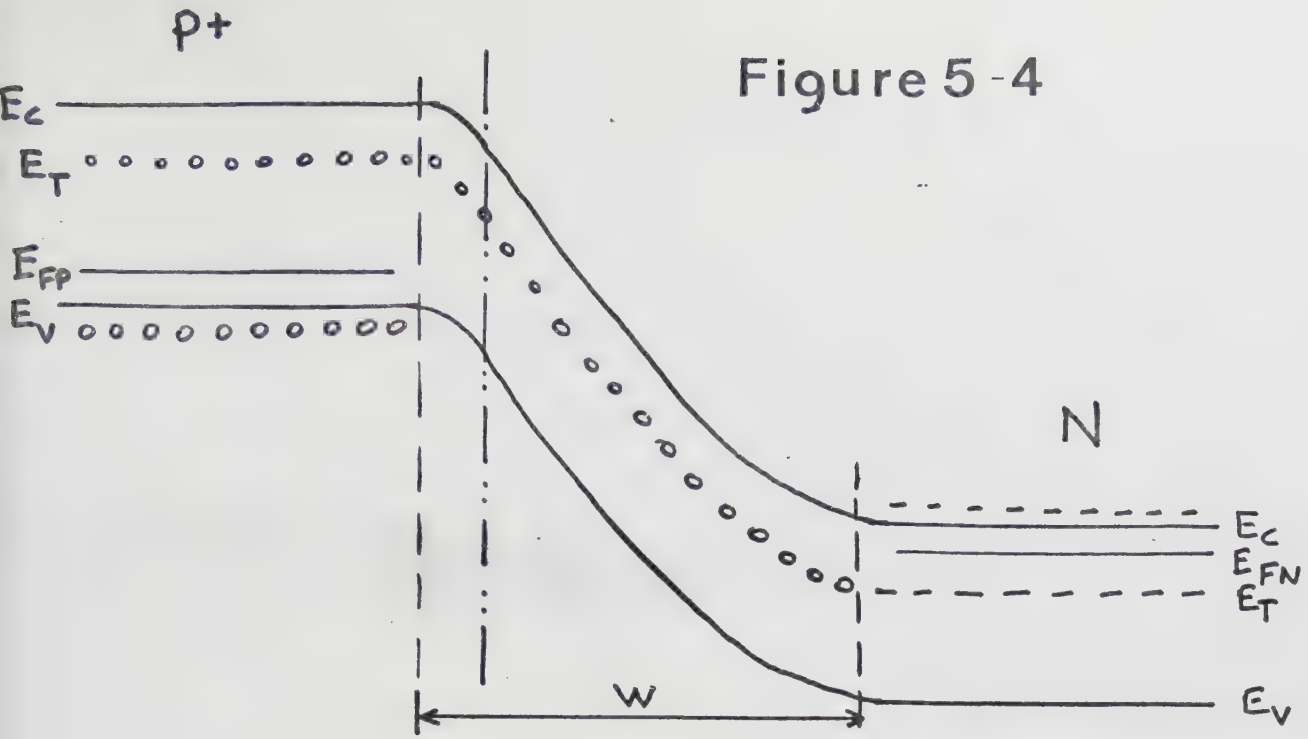
5.4.3. Résultats obtenus sur des diodes à concentration de platine non homogène

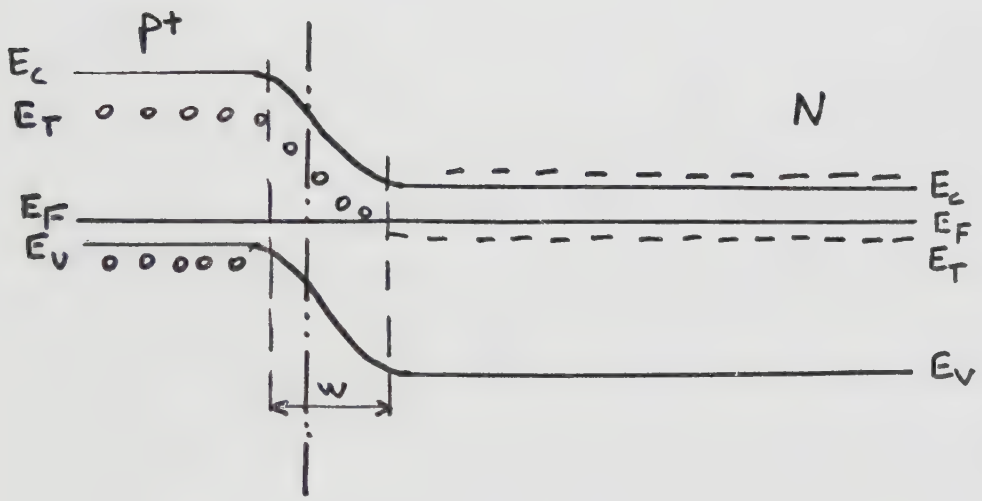
La méthode de mesure décrite au paragr. 5.4.1. est encore applicable lorsque la concentration de platine n'est pas uniforme dans la Z.C.E. Toutefois sa mise en oeuvre est alors moins commode.

On sait que la concentration des impuretés ionisées à la frontière de la ZCE peut être déterminée à partir de la variation de la capacité de jonction en fonction de la tension de polarisation par la formule (Grove p.171)

$$N_I(w) = - \frac{C^3}{\varepsilon \varepsilon_o S^2} \Big/ \left(\frac{dc}{dV}\right) \qquad 5.7$$

Figure 5-4


p+
E_c
E_T
E_{FP}
E_v
N
E_c
E_{FN}
E_T
W
E_v


p+
E_c
E_T
N
E_c
E_F
E_T
E_F
E_v
W
E_v

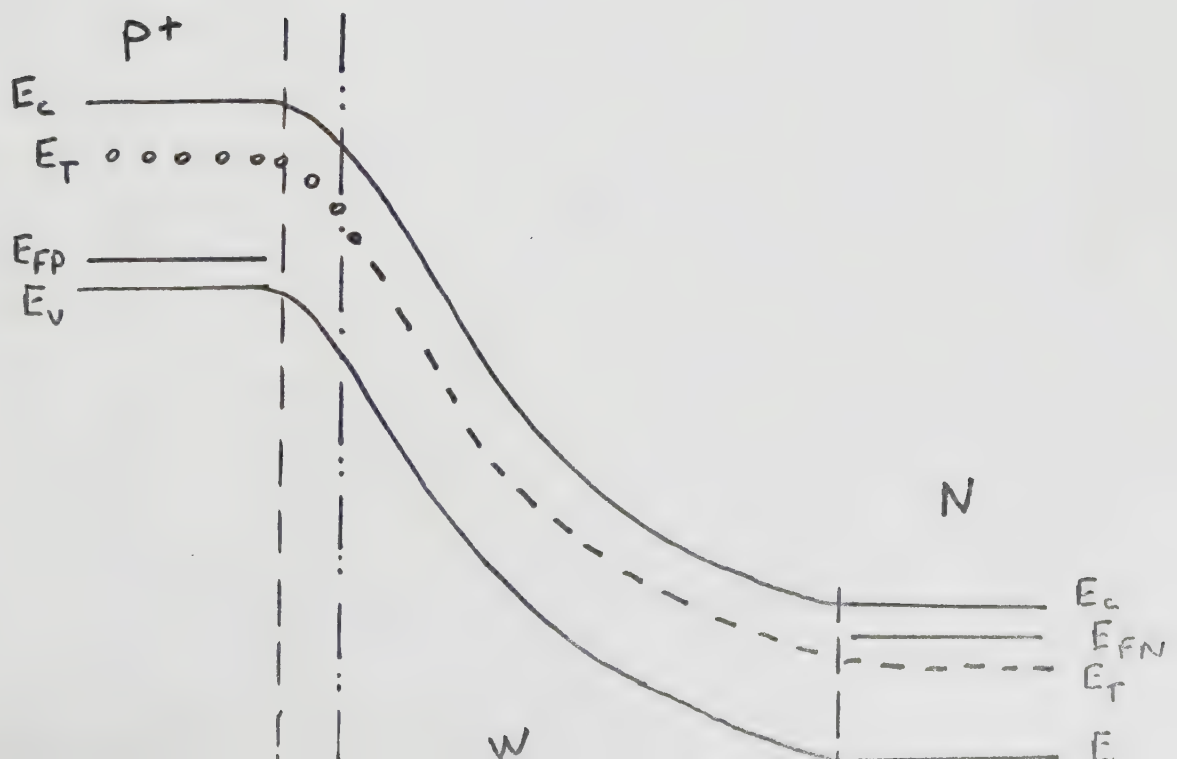

p+
E_c
E_T
E_{FP}
E_v
N
E_c
E_{FN}
E_T
W
E_v

Figure 5_5

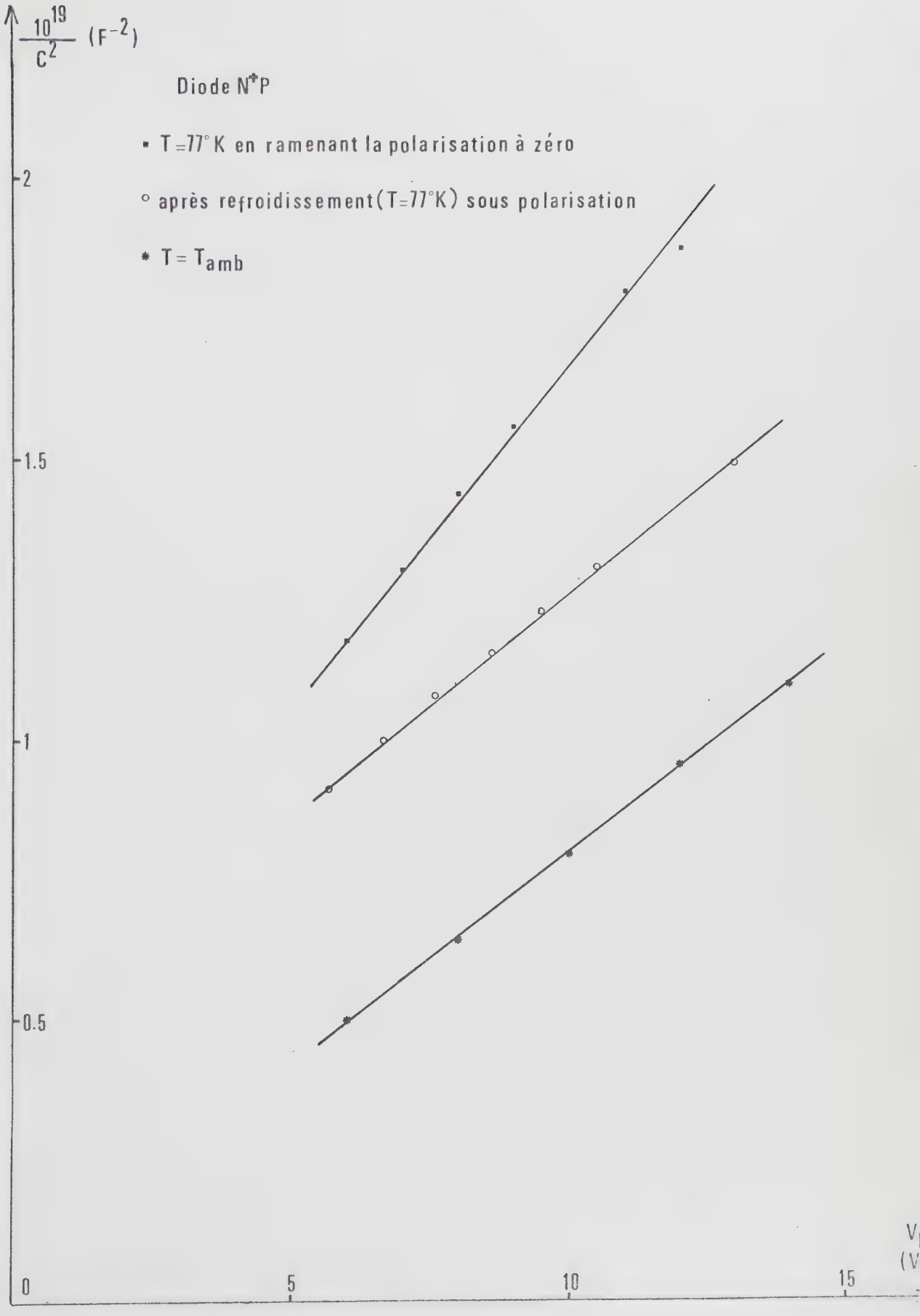
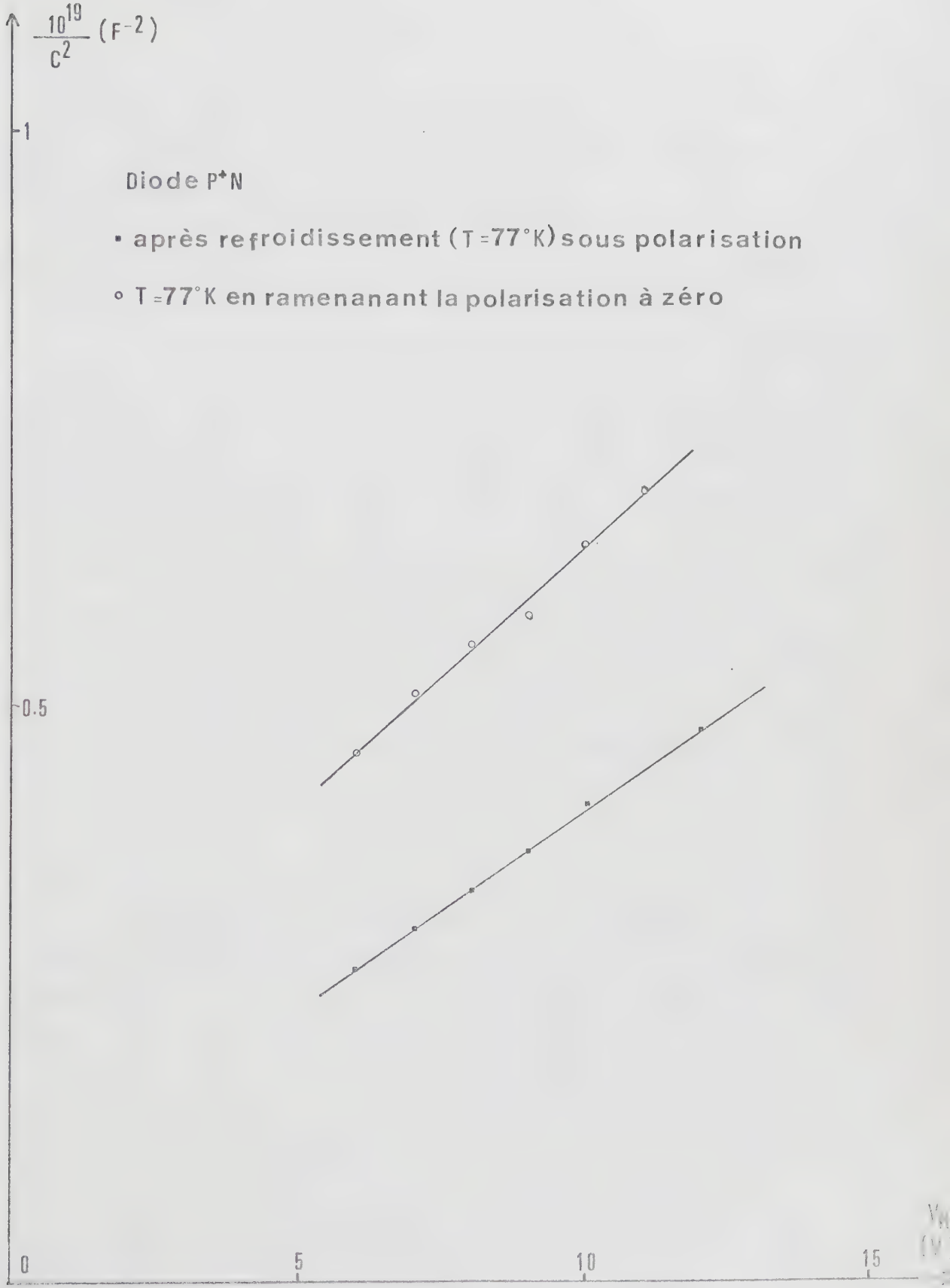

$\frac{10^{19}}{C^2}$ (F^{-2})
Diode N⁺P
▪ T=77°K en ramenant la polarisation à zéro
○ après refroidissement (T=77°K) sous polarisation
* T = T_{amb}
2
1.5
1
0.5
0
5
10
15

Figure 5_6


$\frac{10^{19}}{C^2}$ (F^{-2})
1
0.5
Diode P^+N
• après refroidissement (T=77°K) sous polarisation
∘ T=77°K en ramenanant la polarisation à zéro
0
5
10
15

W est la distance de la frontière de la ZCE au plan de jonction pour une jonction fortement dissymétrique qui se détermine par la formule

$$W = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{C}$$

S étant l'aire de la jonction

De la mesure de C(V) on déduit $N_I(W)$ et si on suppose que la concentration des impuretés de dopage est uniforme, on peut déterminer le profil de concentration des CNP.

Nous avons appliqué cette méthode d'investigation à l'étude de diodes dopées au platine élaborées au Centre de Recherches de la C.G.E. Marcoussis La technologie de fabrication est la suivante Amouroux - Pestie - 1971)

. 1) Sur un substrat N, on effectue une diffusion localisée P^+ par technique planar.

. 2) On dépose par pulvérisation une couche de platine . Puis la tranche est portée à 550°C. Dans les ouvertures oxydées le platine réagit avec le silicium pour former du platiniure de silicium (Pt Si). Le platine excédentaire est alors enlevé par attaque à l'eau régale .

. 3) La diffusion de platine s'effectue alors à partir de la source solide Pt Si pour des températures de 930, 950 et 970°C pendant 30 minutes.

Cette technique de fabrication conduit donc à un dopage de platine inhomogène en particulier dans la ZCE de la jonction.

Les caractéristiques de trois diodes étudiées sont données sur le tableau 5.2.

n°	résistivité initiale de la zone N	profondeur de la jonction	diffusion température	diffusion durée
2 525	1 Ω	2,2 µ	930° C	30'
2 526	1 Ω	2,2 µ	950° C	30'
2 527	1 Ω	2,2 µ	970° C	30'

Tableau 5.2.

Sur ces diodes, nous avons mesuré C(V) à 77°K après refroidissement sous polarisation, puis après suppression de la polarisation. Un exemple de résultat obtenu est donné sur la figure 5.7. On constate :

. 1) que la variation de $1/C^2$ en fonction de V est linéaire après refroidissement sous polarisation. Ceci montre que la concentration en impuretés ionisées est uniforme. On en déduit que la concentration en impuretés de dopage est homogène puisque dans ces conditions expérimentales le platine est neutre dans la ZCE.

. 2) que la variation de $1/C^2$ en fonction de V n'est pas linéaire après suppression de la polarisation. Ceci montre que la concentration en platine n'est pas homogène.

Il convient donc d'exploiter les données expérimentales relatives à la seconde courbe au moyen de la relation 5.7, ce qui exige une dérivation de C par rapport à V.

La dérivation peut être faite de façon graphique mais la précision est alors très mauvaise. C'est pourquoi nous avons calculé dC/dV à partir d'une approximation polynômiale de la courbe expérimentale.

Cette approximation est effectuée au moyen d'un ordinateur suivant la méthode des moindres carrés. La meilleure précision est obtenue en exprimant C sous la forme

$$C = A_3 \left(\frac{1}{V}\right)^3 + A_2 \left(\frac{1}{V}\right)^2 + A_1 \left(\frac{1}{V}\right) + A_o \qquad 5.8$$

Les profils de concentration obtenus pour les 3 diodes du tableau 5.2 sont présentés sur la figure 5.8. On constate :

. 1) que la concentration de platine ainsi déterminée croît bien avec la température de diffusion.

. 2) qu'elle décroît avec la distance au plan de jonction. Il ne faut toutefois pas tenir compte de la chute brutale observée à l'extrémité du profil la plus éloignée du plan de jonction. En effet dans cette région la concentration de platine étant petite par rapport à la concentration des impuretés de dopage, la précision devient très faible.

. 3) que le profil ne peut être obtenu au voisinage immédiat des plans de jonction puisque la diode doit être polarisée en inverse, ce qui suppose une épaisseur minimum de la ZCE d'autant plus importante que le matériau N est plus compensé.

5.5. COEFFICIENT DE REEMISSION THERMIQUE

Nous avons vu au chapitre 2 que la vitesse de réémission d'un porteur capturé sur un niveau profond est donné par (pour un électron capturé sur

Figure 5_7

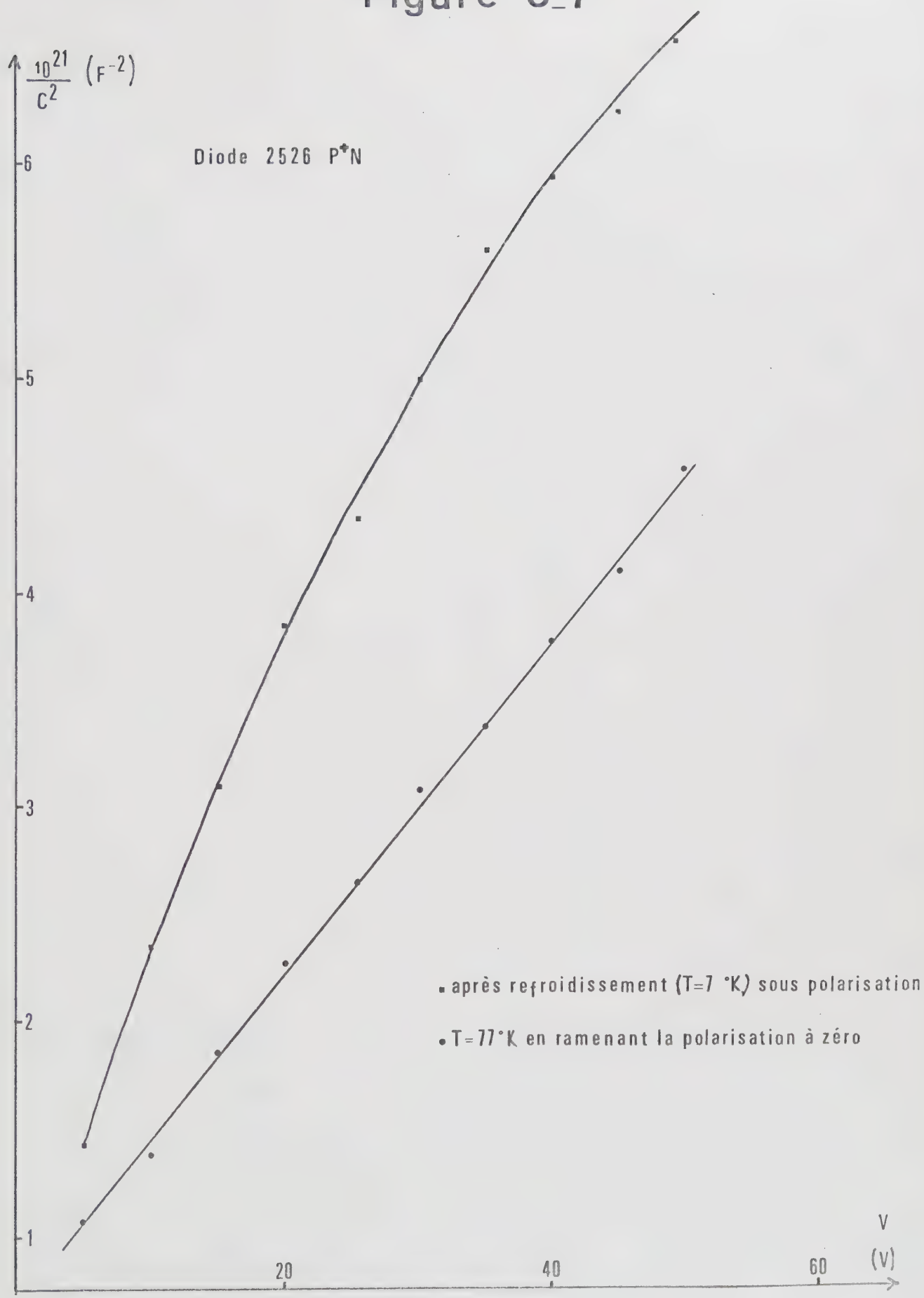
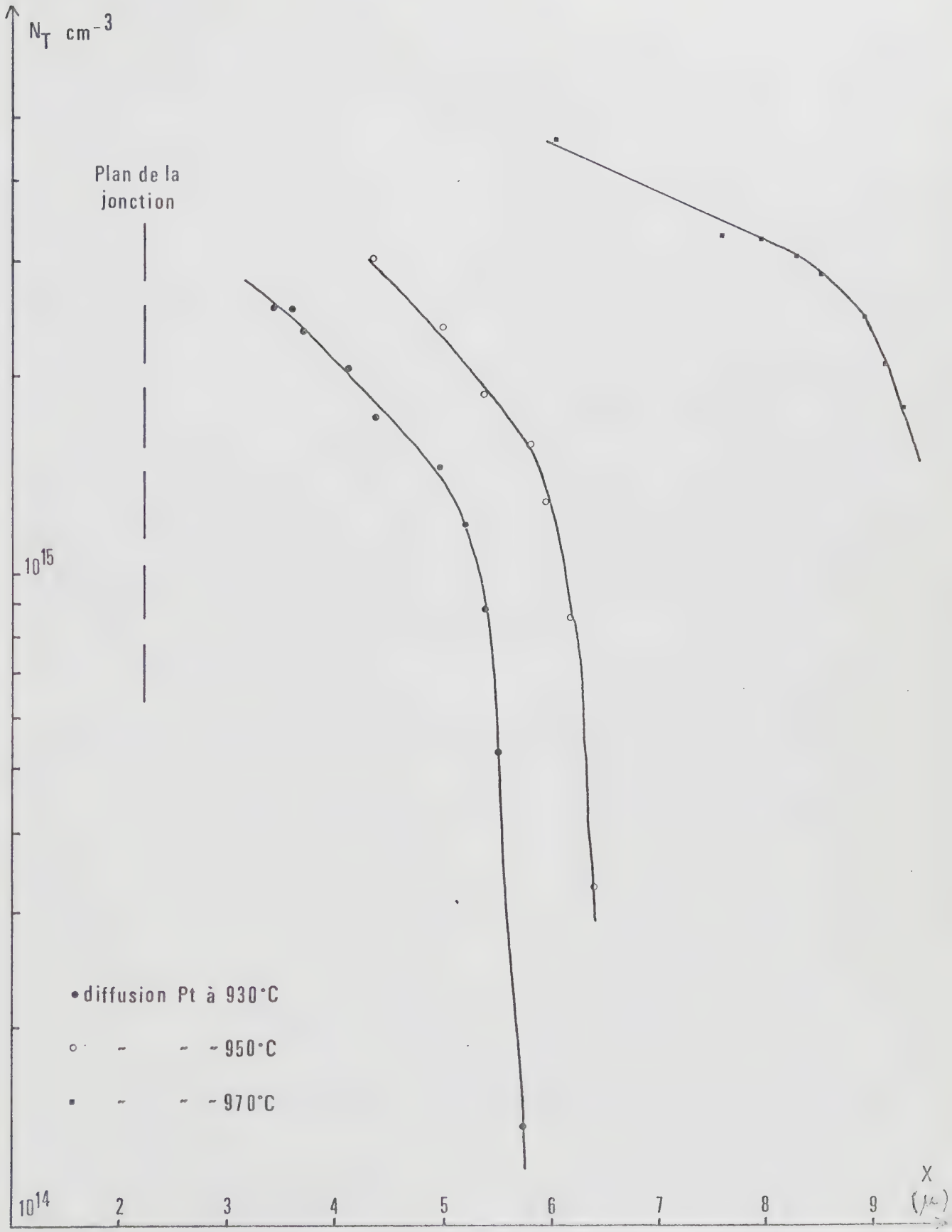

$\frac{10^{21}}{C^2}$ (F^{-2})
Diode 2526 P⁺N
6
5
4
3
2
1
20
40
60
V
(V)
▪ après refroidissement (T=7 °K) sous polarisation
• T=77°K en ramenant la polarisation à zéro

Figure 5_8


N_T cm^{-3}
Plan de la jonction
10^{15}
10^{14}
2
3
4
5
6
7
8
9
X (μ)
• diffusion Pt à 930°C
○ " " " 950°C
▪ " " " 970°C

un niveau profond)

$$U_{en} = C_{nA}\, n_{1A}\, N_T^- \qquad 5.9$$

on appelle coefficient de réémission thermique le produit du coefficient de capture C_{nA} par la concentration équivalente du niveau n_{1A}

5.5.1. Méthode de mesure

Le déroulement de l'expérience est le suivant (la description est faite pour une diode P^+N dopée au platine :

. 1) La jonction est refroidie à 60°K sous polarisation nulle. D'après ce que nous avons vu au paragr. 5.4.1, le niveau accepteur du platine est alors saturé d'électrons puisque le matériau est sous-compensé.

. 2) Une polarisation inverse est alors appliquée. La réémission thermique étant négligeables à 60°K, les atomes de platine demeurent négatifs.

. 3) On porte alors la jonction à une température telle que la vitesse de réémission thermique que des électrons du niveau accepteur vers la bande de conduction devienne appréciable mais assez petite pour que l'on puisse suivre l'évolution de la capacité de jonction en fonction du temps. L'expérience a montré qu'il faut se placer vers 80°K. On trace ainsi une courbe C(t) d'où l'on déduit par la relation 5-1, la variation $N_I(t)$.

N_I étant donné par

$$N_I = N_D - N_T^- \qquad 5.10$$

la variation de $N_I(t)$ est donc celle de $N_T^-(t)$; cette dernière est donnée par :

$$\frac{dN_T^-}{dt} = + C_{ma}\, n_{1A}\, N_T^- \qquad 5.11$$

d'où

$$N_T^- = A \exp (c_{nA}\, n_{1A} t)$$

pour $t = 0$ $\quad N_T^- = N_T$ d'où

$$N_T^- = N_T \exp (-c_{n1}\, n_{1A} t) \qquad 5.12$$

$$N_I(t) = N_D - N_T \exp (-c_{nA}\, n_{1A} t) \qquad 5.13$$

On vérifie bien que lorsque le temps varie de zéro à l'infini N_I évolue de $N_D - N_T$ à N_D.

D'après la relation 5.1 on a

$$N_I(t) \propto C^2(t)$$

On peut donc mettre la relation 5.13 sous la forme :

$$\text{Log}\quad C^2(\infty) - C^2(t) \quad = \quad K - C_{n\,A}\, n_{1A} t \qquad 5.14$$

En représentant les données expérimentales sous cette forme, on obtient une droite dont la pente permet de déterminer $C_{nA}\, n_{1A}$, coefficient de réémission thermique du niveau accepteur.

De la même façon pour une diode N^+P on pourrait déterminer le coefficient de réémission thermique dans la bande de valence des trous capturés sur les niveaux donneurs.

5.5.2. Résultats

La figure 5.9 présente deux exemples de résultats obtenus avec les diodes P+N 2J1 et N+P 2D1 (cf. tableau 5.1). La température de la jonction à l'étape de réémission thermique est de 77°K. On vérifie bien que la variation de Log $C^2(\infty) - C^2(t)$ est linéaire en fonction du temps comme le prévoit la relation 5.14. Des pentes des deux droites on déduit les coefficients de réémission thermique des électrons à partir du niveau accepteur et des trous à partir du niveau donneur .

Tableau 5.3.

diode	niveau	coefficient de réémission	concentrations équivalentes	coefficients de capture	section efficace de de capture
2 J1	E_c-0,23eV	$8{,}7.10^{-4}s^{-1}$	$3{,}15.10^{3}$	$2{,}75.10^{-7}$	$4{,}8.10^{-14}$
2 D1	E_v+0,21eV	$5{,}9.10^{-4}s$	$2{,}86.10^{4}$	$2{,}05.10^{-8}$	$2{,}8.10^{-15}$

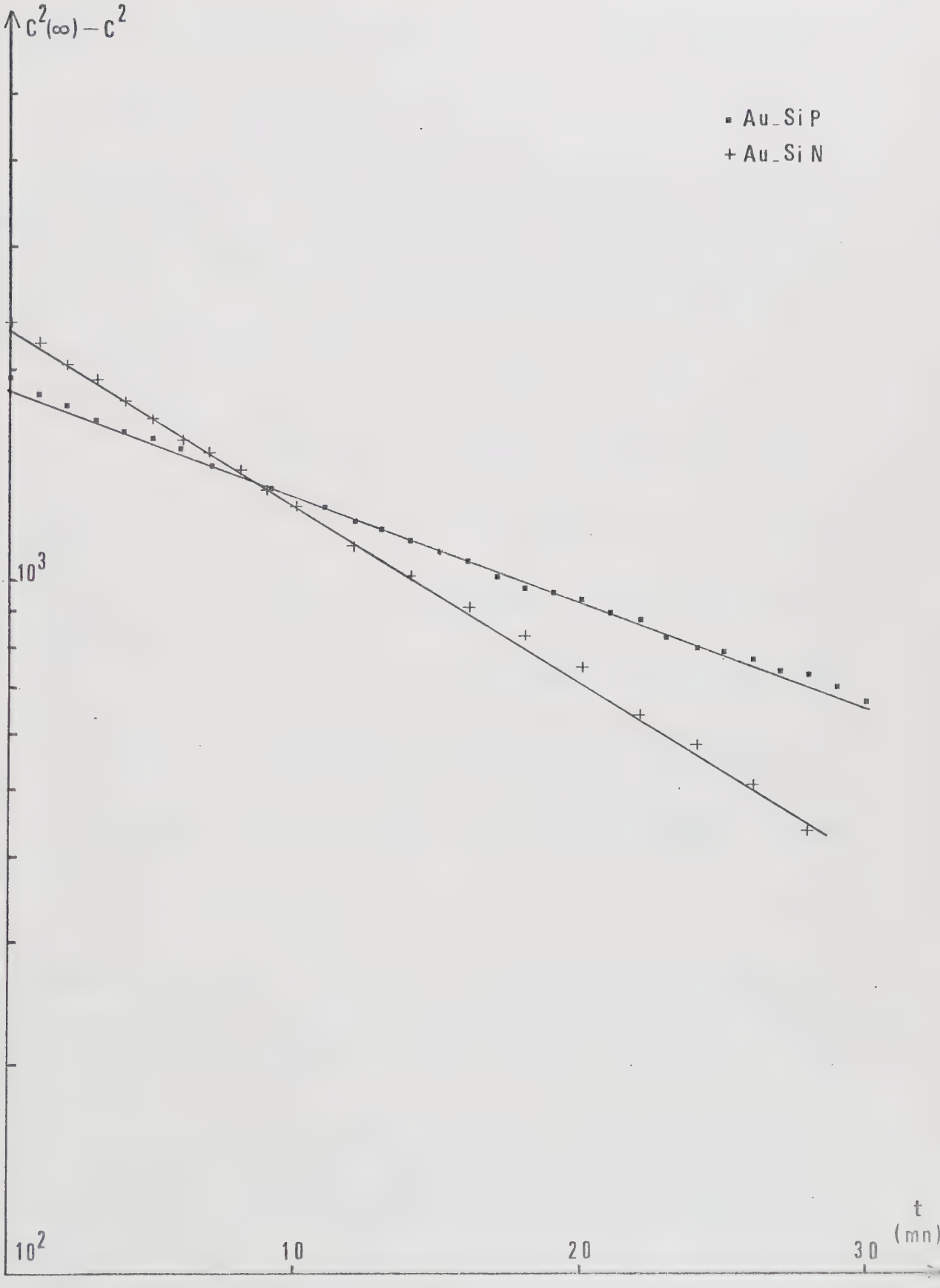
Ces résultats montrent que les niveaux accepteur et donneur introduits par le platine ne sont pas très éloignés respectivement de la bande de conduction et de la bande de valence. On observe en effet un dépiégeage relativement rapide dès 77°K.

A titre de comparaison, pour un niveau en milieu de bande tel que le milieu accepteur de l'or un dépiégeage des électrons n'est obtenu que vers 220°K avec un coefficient de réémission de 0,04 s^{-1} (Sah 1970). On confirme ainsi les positions attribuées aux niveaux accepteur et donneur du platine.

A partir des positions de ces niveaux déterminées au chapitre 4 par effet Hall, on peut calculer n_{1A} et p_{1D} et en déduire les coefficients de capture c_{nA} et c_{pd}, puis les sections efficaces de capture :

$$\sigma_{nA} = \frac{C_{nA}}{v_{th\,n}} \qquad \sigma_{pd} = \frac{C_{pd}}{v_{th\,p}} \qquad 5.15$$

Figure 5_9



v_{thn} et v_{thp} étant les vitesses d'agitation thermique des électrons et des trous

$$v_{th\,n} = 1{,}13.10^7 \left(\frac{T}{300}\right)^{1/2} \qquad 5.16$$

$$v_{th\,p} = 1{,}48\ 10^7 \left(\frac{T}{300}\right)^{1/2} \qquad 5.17$$

Les résultats du calcul sont donnés sur le tableau 5.3. Les ordres de grandeur obtenus sont tout à fait raisonnables (cf. Schultz). Comme n_{1A} ou p_{1D} varient très rapidement à 77°K avec $E_A - E_c$ ou $E_D - E_v$, on en déduit que la position des niveaux a été correctement déterminée par effet Hall.

5.6. SECTION EFFICACE DE CAPTURE

5.6.1. Méthode de mesure

Le déroulement de l'expérience est le suivant, la description étant faite pour une diode N^+P dopée au platine.

.1) La diode est refroidie à 60°K sous polarisation. Les atomes de platines sont neutres dans la ZCE.

.2) La jonction est éclairée avec un rayonnement lumineux ayant les caractéristiques suivantes :

a) une énergie $h\nu > 1{,}1$ eV ce qui le rend capable de créer des paires électron-trou.

b) un coefficient d'absorption α assez grand pour que les paires électron-trou ne soient créées que dans la région N^+

Un rayonnement ultra-violet répond bien à ces deux exigences : pour la raie 3690 Å du mercure on a

$$h\nu = 3{,}45 \text{ eV}$$
$$\alpha \simeq 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

Les porteurs en excès créés dans la zone N^+ vont diffuser jusqu'à la ZCE. Le champ électrique intense qui règne dans cette région va repousser les électrons et rapidement balayer les trous à travers toute la ZCE (voir fig. 5.10)

Au cours de ce transit un certain nombre de trous vont être capturés sur le niveau donneur, on va donc observer une évolution avec le temps de la concentration des impuretés ionisées N_I et par suite une variation de la capacité de jonction.

$N_I(t)$ est donnée par la relation

$$N_I(t) = N_A - N_T^+ \qquad 5.18$$

la loi de variation de N_T^+ avec le temps est maintenant donnée par

$$\frac{dN_T^+}{dt} = C_p \left[p\, N_T^\circ - p_{1d}\, N_T^+ \right] \qquad 5.19$$

p étant la concentration des trous transitant dans la ZCE, le premier terme du crochet représente la capture des trous, le second terme la réémission vers la bande de valence, comme

$$N_T = N_T^+ + N_T^\circ \qquad 5.20$$

la relation 5.19 peut s'écrire

$$\frac{d\, N_T^+}{dt} = C_{pd}\ p\, N_T - C_{pd}\, N_T^+ (p + p_{1d}) \qquad 5.21$$

ce qui donne par intégration

$$N_T^+ = \frac{N_T}{1 + \dfrac{p_{1d}}{p}} \left[1 - \exp\left(-C_{pd}\ (p + p_{1d})\right)t \right] \qquad 5.22$$

On pose

$$\tau_1 = \frac{1}{C_{pd}\, p_2} \qquad \text{Constante de temps de réémission} \qquad 5.23$$

$$\tau_2 = \frac{1}{C_{pd}\, p} \qquad \text{Constante de temps de capture} \qquad 5.24$$

et $$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \qquad 5.25$$

On a finalement

$$N_I(t) = N_A - \frac{N_T}{1 + \dfrac{\tau_2}{\tau_1}} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \qquad 5.26$$

Lorsque t varie de zéro à l'infini N_I varie entre

N_A et $N_A - \dfrac{N_T}{1 + \dfrac{\tau_2}{\tau_1}}$

On choisit des conditions expérimentales telles que l'évolution de N_I avec le temps soit lente. Ceci suppose que τ soit grand c'est-à-dire d'après 5.25 que τ_1 et τ_2 soient grands. La condition τ_1 grand est obtenue facilement en opèrant à 60°K, la condition τ_2 est obtenue en réduisant l'excitation optique de la jonction de façon à ce que p soit petit. Dans ces conditions pour des valeurs du temps petites devant τ, l'équation 5.26 peut s'écrire

$$N_I(t) = N_A - N_T \frac{t}{\tau_2} \qquad 5.27$$

Connaissant N_A et N_T par des mesures du type de celles décrites au paragr. 5.4. on peut déterminer τ_2 ; pour en déduire C_{pd} (relation 5.24) il faut connaître p. La concentration des trous transitant dans la ZCE se déduit facilement du photo-courant I_{ph} en supposant que les trous traversent la ZCE avec une vitesse de saturation v_s égale à la vitesse d'agitation thermique. On a

$$p = \frac{I_{ph}}{q\, v_s\, s_e}$$

s_e étant la surface de la zone éclairée de la jonction (voir paragr. suivant).

On a finalement

$$C_{pd} = \frac{q\, v_s\, s_e}{I_{ph}\, \tau_2} \qquad 5.28$$

5.6.2. Exploitation des résultats et résultats

La structure utilisée pour ces mesures est représentée sur la figure 5.1.g. Il est en effet nécessaire de soustraire au rayonnement U.V., la région de la jonction qui affleure à la surface.

Il en résulte que la capacité mesurée C_m est égale à la somme de trois capacités (fig. 5.10)

. 1) la capacité C_{ox} , capacité de l'oxyde situé sous l'anneau de prise de contact.

. 2) la capacité C_o de la région de la jonction non éclairée

. 3) la capacité C_e de la région éclairée

$$C_m(t) = C_{ox} + C_o + C_e(t) \qquad 5.29$$

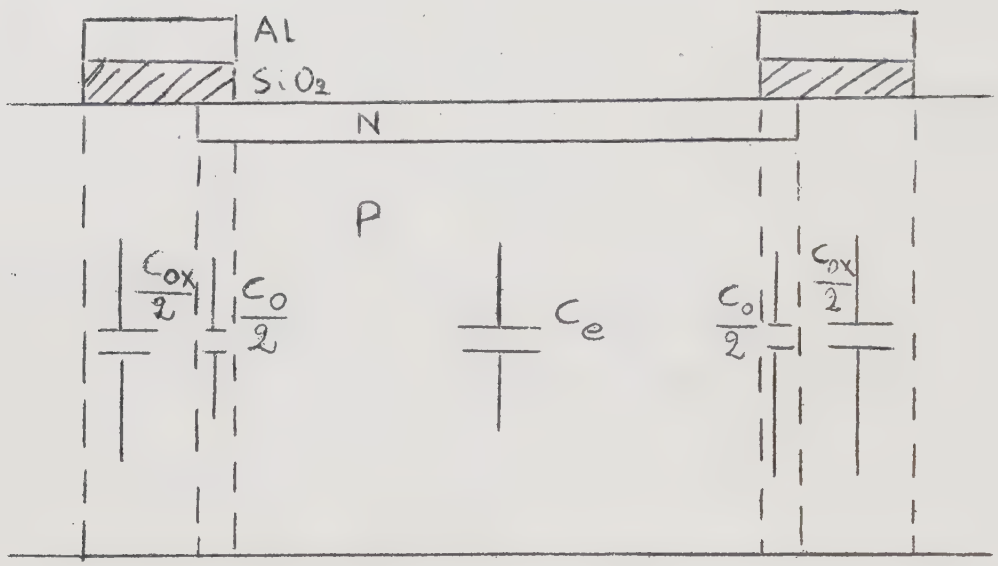


Figure 5.10

Lorsqu'on éclaire la jonction, C_{ox} et C_o restent constant seul C_e varie.

Il nous faut déduire $N_I(t)$ de la variation de $C_m(t)$. Comme nous ne pouvons pas calculer avec précision C_{ox} et C_o, on va faire le calcul à partir de la variation de la capacité

$$\Delta C_m(t) = C_m(0) - C_m(t) \qquad 5.30$$

on a choisi cette définition pour avoir des valeurs de $\Delta C_m(t)$ positives.

D'après 5.29, on a

$$C_m(t) = C_e(0) - C_e(t) \qquad 5.31$$

d'après 5.1,

$$C_e(t) = K\sqrt{N_I(t)} \qquad 5.32$$

et

$$C_e(0) = K\sqrt{N_I(0)} = K\sqrt{N_A} \qquad 5.33$$

avec

$$K = s_e\sqrt{\frac{q\varepsilon\varepsilon_o}{2(V_D - V_R)}} \qquad 5.34$$

on a donc

$$\Delta C_m(t) = K\left[\sqrt{N_A} - \sqrt{N_I(t)}\right] \qquad 5.35$$

On en tire

$$N_I(t) = \left(\sqrt{N_A} - \Delta C_m(t)/K\right)^2 \qquad 5.36$$

$$= N_A\left[1 - \frac{\Delta C_m(t)}{K\sqrt{N_A}}\right]^2 \qquad 5.37$$

L'évaluation numérique du deuxième terme du crochet montre qu'il est petit devant 1. On peut donc écrire :

$$N_I(t) = N_A - \frac{2\Delta C_m(t)\sqrt{N_A}}{K} \qquad 5.38$$

En identifiant avec 5.27, on tire

$$C_m(t) = \frac{K\ N_T}{2.\tau_2.\sqrt{N_A}}\ t \qquad 5.39$$

Cette relation laisse prévoir une dépendance linéaire de ΔC_m avec le temps, au voisinage de l'origine. Cette dépendance est bien vérifiée expérimentalement comme on le constate sur la figure 5.11 relative à l'échantillon 2B (cf. tableau 5.1).

De la pente des courbes et connaissant par ailleurs N_A et N_T on tire τ_2 et finalement au moyen de la relation 5.28 et de la mesure de photo-courant I_{ph} dans les mêmes conditions expérimentales, on tire C_{pd}. Les résultats sont donnés dans le tableau 5.4.

Tableau 5.4

T	I_{ph} (nA)	τ_2 (s)	C_{pd}	σ_{pd}
77°K	2,8	14 200	$4,13.10^{-10}$	$5,4.10^{-17}$
60°K	2	10 000	7.10^{-10}	$1,1.10^{-16}$

La valeur trouvée pour σ_{pd} est petite lorsqu'on les compare avec la section efficace obtenue pour l'or (d'après Bullis 1966) $\sigma_{pd} = 3.10^{-15} cm^2$ à 77°K). Toutefois Zibuts et Coll. ont trouvé pour le niveau donneur en E_v + 0,19 eV. Une valeur de C_{pd} égale à 2.10^{-10} cm^3/s voisine de la valeur que nous trouvons.

A partir de la valeur de C_{pd} que nous venons de déterminer et de la valeur du coefficient de réémission thermique donné sur le tableau 5.3, nous pouvons suivant une démarche inverse de celle suivie au paragr.5.5.2 déterminer p_{qd} et par suite la position du niveau donneur. On trouve :

$$E_D = E_V + 0{,}19 \text{ eV}$$

position très voisine de celle que nous avons déterminée par effet Hall.

5.7. POSITION DES NIVEAUX

5.7.1. Méthode de mesure

On mesure le courant de la diode polarisée en inverse, celle-ci étant éclairée avec un rayonnement infra-rouge d'énergie croissante. D'après ce que nous avons vu au paragr. 2.7.2. on doit observer une augmentation du courant inverse lorsque l'énergie de la radiation est suffisante pour autoriser une transition optique entre le niveau et la limite de bande la plus éloignée (fig. 5.12). On a avantage à opérer à température ordinaire pour que la transition par excitation thermique entre le niveau et la limite de

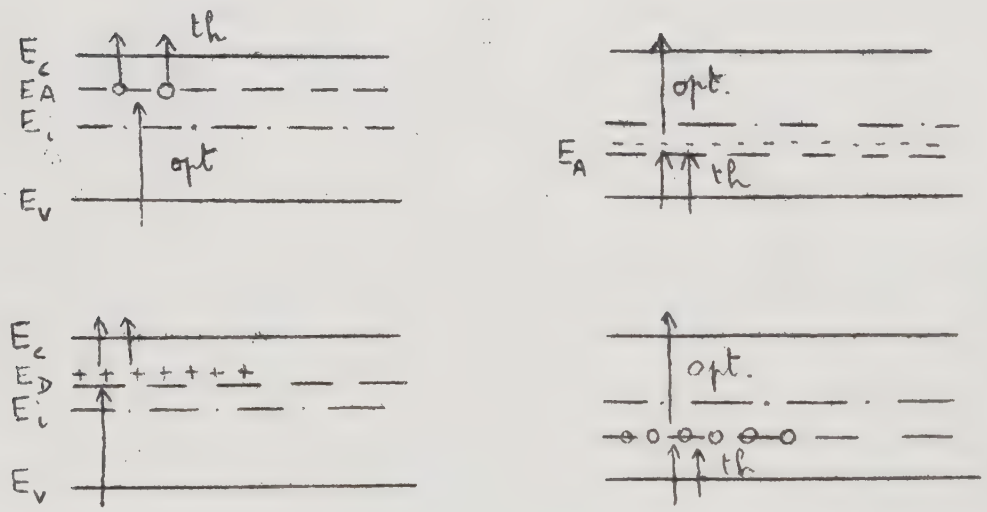


Figure 5.12

Figure 5_11

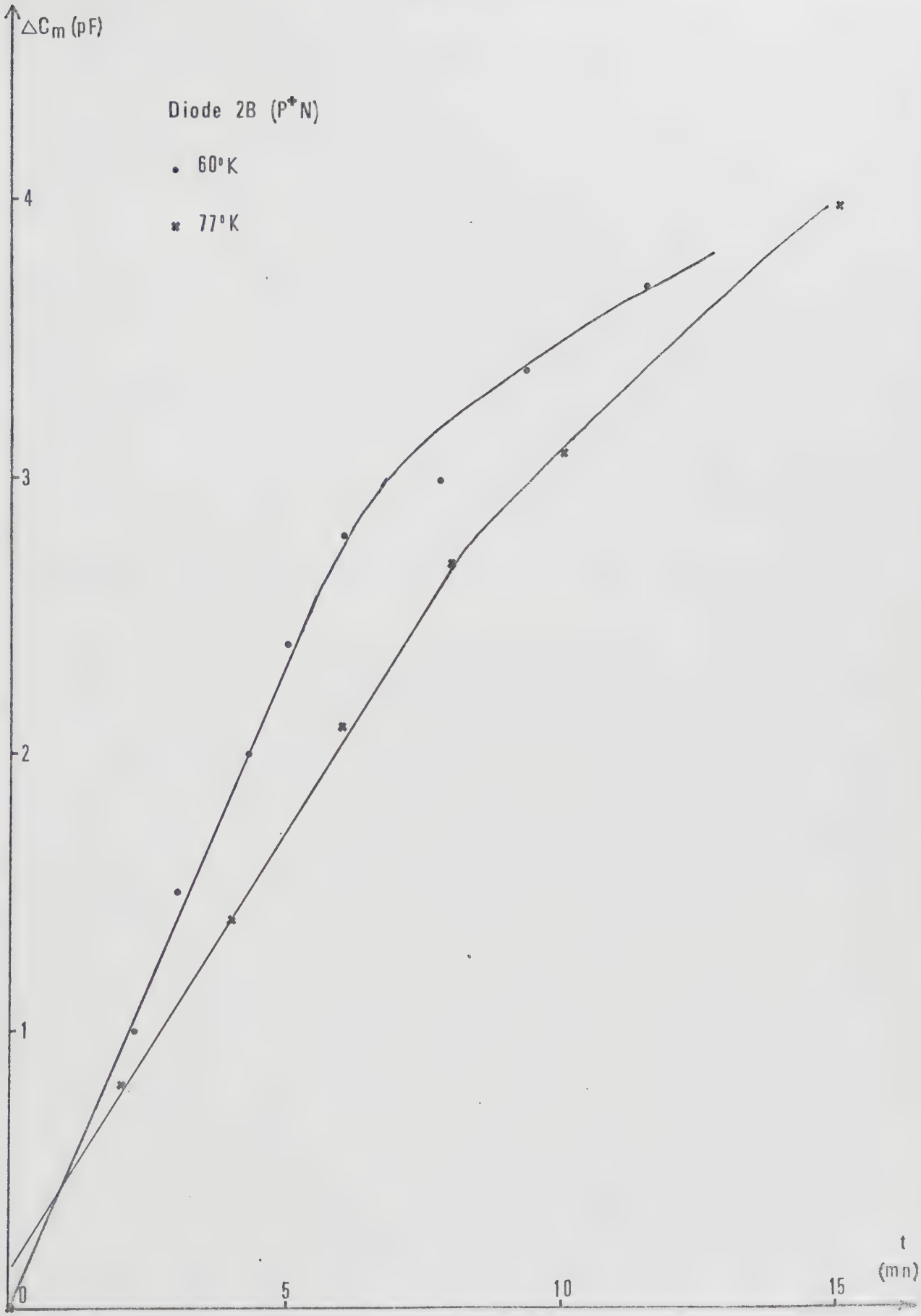


Figure 5_13a

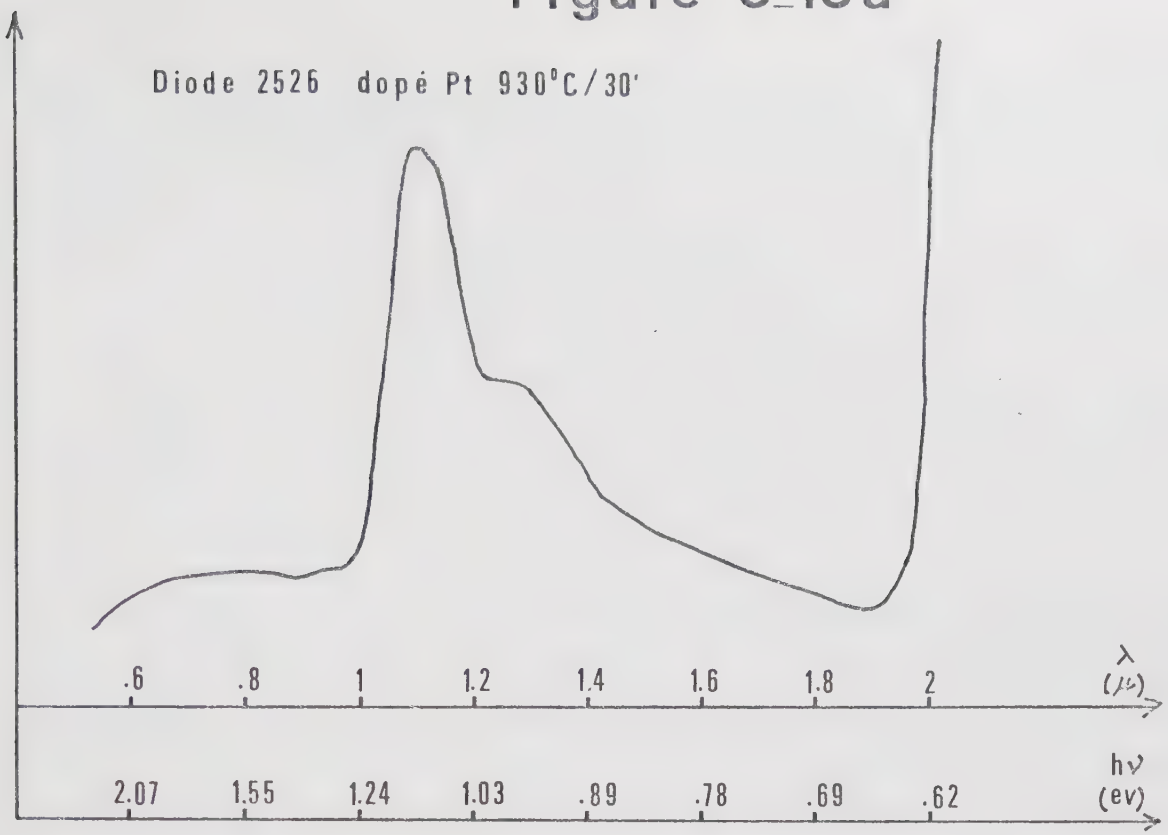
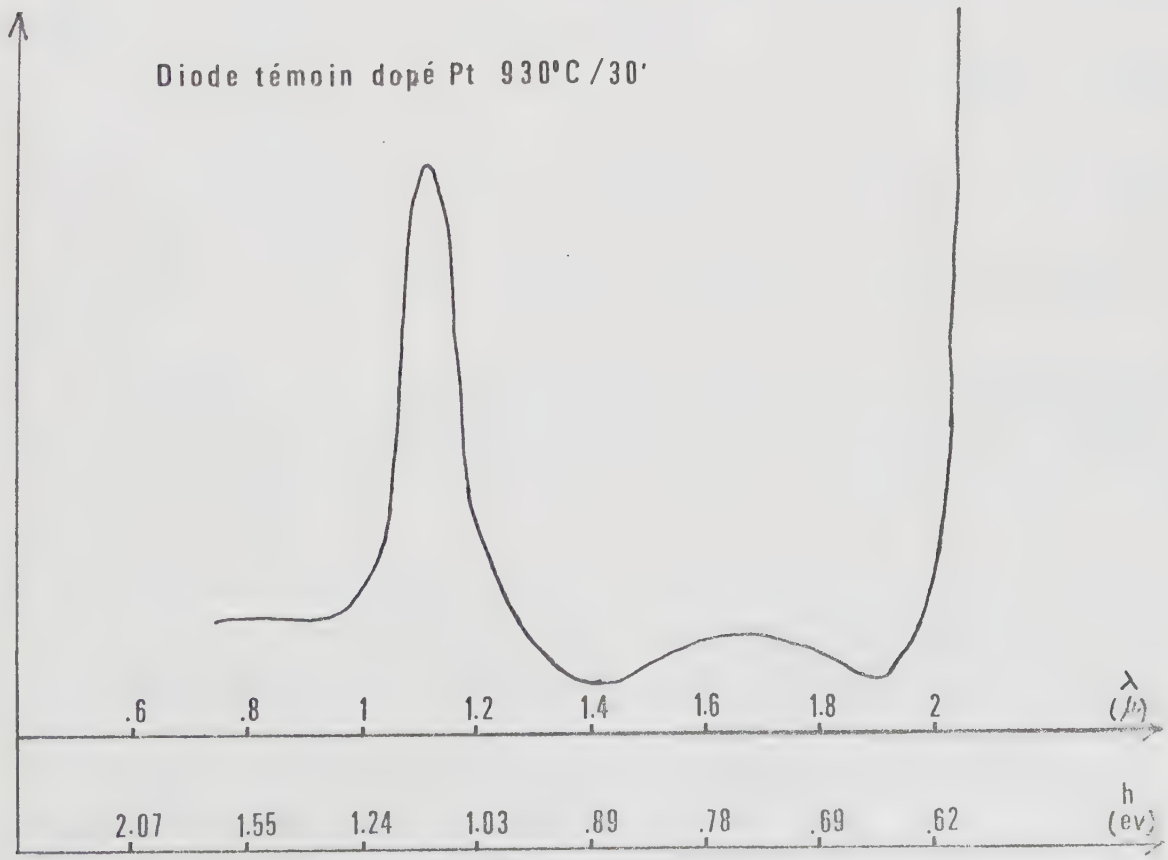


Figure 5_13b



de bande la plus proche soit facilitée comme le montre la relation (2.34) écrite pour une diode P^+N avec un niveau accepteur dans la demi-bande supérieure

$$U_G = \frac{\sigma_{op} N_p (C_{na} n_{1a} + \sigma_{on} N_p)}{\sigma_{op} N_p + C_{na} n_{1a} + \sigma_{on} N_p} I \qquad 2.34$$

Lorsque $h\nu > E_A - E_v$, σ_{op} croit brusquement mais l'accroissement de U_G est d'autant plus grand que n_{1a} est plus grand.

5.7.2. Résultats

Les figures 5.13.a et b présentent l'enregistrement du courant inverse de la diode éclairée par un rayonnement monochromatique de longueur d'onde croissante, respectivement pour une diode P^+N dopée au platine et une diode P^+N témoin. La diode est maintenue à 300°K, un filtre de silicium arrête le rayonnement de longueur d'onde inférieure à 1,1 μ.

Sur l'enregistrement relatif à la diode dopée au platine on observe de la droite vers la gauche sens des énergies croissantes.

1) Une décroissance rapide du photo-courant qui correspond au deuxième ordre de la coupure du filtre de silicium.

2) Un premier accroissement du photo courant dont le seuil se situe vers 1,4 μ (soit 0,89 eV)

3) Un deuxième accroissement du courant dont le seuil se situe vers 1,2 μ (soit 1,03 eV)

4) Une décroissance qui correspond au premier ordre de la coupure du silicium.

L'enregistrement relatif au témoin présente un bruit important. On y reconnaît de nouveau les deux décroissances correspondant à la coupure du filtre, mais on observe cette fois-ci une seule remontée du courant correspondant à 1,2 μ.

L'augmentation du photo-courant à 1,03 eV, aussi bien sur la diode dopée au platine que sur le témoin peut être interprétée comme étant due à des transitions entre la bande de valence et le niveau donneur de dopage , suivies de transitions thermiques dans la bande de conduction.

En supposant que la largeur de la bande interdite soit 1,12 eV, nous trouvons la position du phosphore en

$$1,12 - 1,03 = 0,09 \text{ eV}$$

au lieu de 0,045 eV. Ce désaccord peut s'expliquer à la fois par l'incertitude sur la largeur de la bande interdite et par la résolution du monochromateur (0,02 eV environ).

L'augmentation du photocourant vers 0,89 eV semble caractéristique de la présence du platine . Elle correspondrait à la transition entre bande de valence et niveau accepteur du platine suivie de la transition thermique vers la bande de conduction. Ces mesures situeraient donc le niveau accepteur du platine en

$$1,12 - 0,89 = 0,23 \text{ eV}$$

position en bon accord avec les déterminations précédentes (cf. Chapitre 4)

Chapitre VI

TEMPS DE RECOUVREMENT EN INVERSE DE DIODES DOPEES AU PLATINE

Nous avons vu dans l'introduction que le principal intérêt de la diffusion dans le silicium d'impuretés introduisant des niveaux profonds est d'augmenter la rapidité de commutation des dispositifs en réduisant la durée des porteurs en excès. Au terme de cette étude des propriétés du silicium dopé au platine, il convenait donc de voir l'effet de cette impureté sur les temps de commutation. Nous avons choisi d'effectuer cette étude sur le dispositif le plus simple, c'est-à-dire sur une diode P^+N ou N^+P.

Nous avons mesuré le temps de recouvrement en inverse des diodes P^+N ou N^+P que nous avons étudiées au chapitre 5. Nous connaissons donc pour ces diodes la concentration en platine dans la zone de transition ainsi que certains coefficients de capture des niveaux introduits par le platine (c_{nA} et C_{pD}).

Par ailleurs, nous avons mis au point un programme permettant de simuler le comportement de ces diodes au cours de la commutation direct-inverse. Nous avons confronté les résultats du calcul numérique avec les données expérimentales et ajusté la valeur des coefficients de capture qui n'avaient pu être déterminés au chapitre 5 pour obtenir un bon accord.

6.1. DETERMINATION DU TEMPS DE RECOUVREMENT t_{rr}

La détermination du temps de recouvrement inverse d'une diode s'obtient de la façon suivante :

La diode est polarisée en direct à travers une résistance de charge R_d voir figure 6.1. On attend qu'un régime permanent soit atteint :

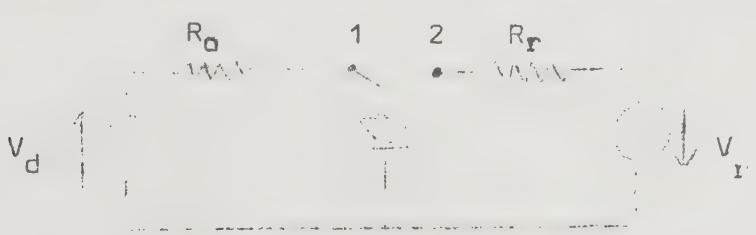


Figure 6.1.

régime caractérisé par un courant I_D et une charge stockée dans la zone de transition Q_s.

A l'instant t = 0, l'interrupteur I est basculé dans la position 2 c'est-à-dire que la diode est soumise à une polarisation inverse V_R à travers une résistance de charge R_R. A l'instant initial la tension aux bornes de la diode étant très faible en courant inverse important sensiblement égal à $\frac{V_R}{R_R}$ va traverser la diode. Ce courant évacue une partie de la charge stockée, une autre partie disparaissant par recombinaison sur place dans la zone de transition. Lorsque la charge stockée a disparu une polarisation inverse peut s'établir aux bornes de la diode et le courant I_R décroit jusqu'à devenir égal au courant de fuite de la diode en inverse.

La figure 6.2. montre l'évolution au cours du temps du courant traversant la diode et de la tension aux bornes de la diode ainsi que du profil de concentration des porteurs en excès dans la zone de transition au cours du retournement.

Pour les temps inférieurs à t_I, il existe une concentration de porteurs en excès au voisinage de la zone de charge d'espace, la diode est passante, la tension à ses bornes est petite, le courant inverse est donc limité par le circuit extérieur.

Pour t compris entre t_I et t_{II}, la concentration des porteurs au voisinage de la ZCE devient inférieure à la concentration d'équilibre la diode commence donc à bloquer une certaine partie de la tension de polarisation et le courant inverse décroit.

Pour déterminer le temps de retournement, on suit sur un oscilloscope l'évolution du courant inverse ou de la tension aux bornes de la diode. Nous allons voir maintenant comment on exploite ces oscillogrammes.

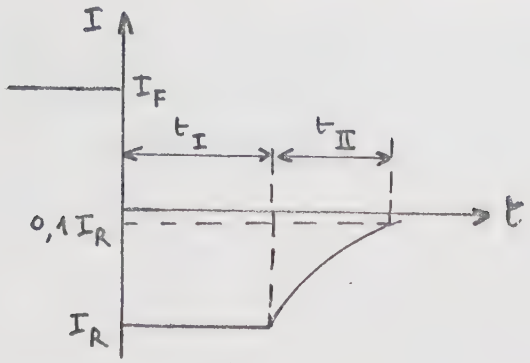
Deux méthodes d'analyse du phénomène ont été proposées (Arnould 1970)

1) Une première méthode issue des travaux de Kingston-Lax Neustadter (1954) part de l'équation de conservation qui s'écrit pour les trous dans la région N d'une diode P^+N

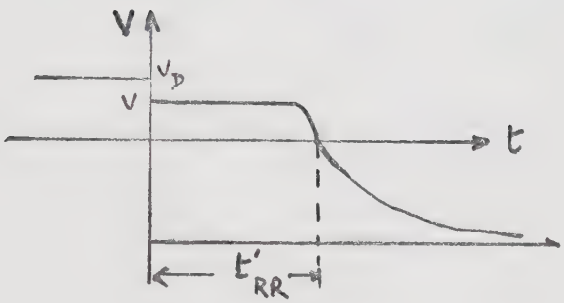
$$\frac{d_{pn}}{dt} = D_p \frac{d^2_{pn}}{dx^2} - \frac{p_n - p_{no}}{\tau_p} \qquad 6.1.$$

le 1er terme représente la diffusion, le 2ème la recombinaison à laquelle on associe une durée de vie indépendante du niveau d'injection et constante tout

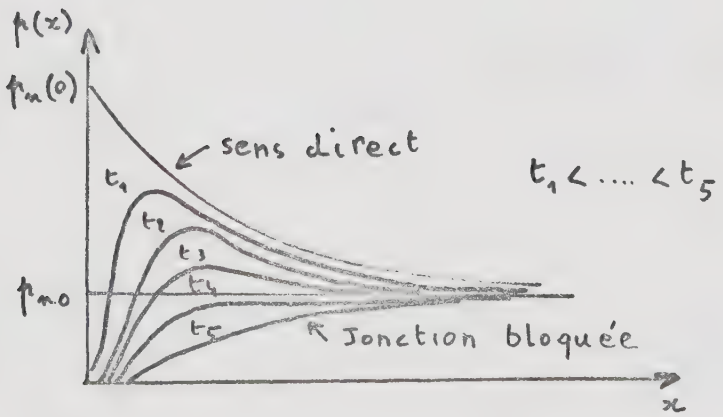
Figure 6-2



(a)



(b)



(c)

au long du retournement. Nous avons vu au chapitre 2 qu'une telle hypothèse est difficilement applicable dans le cas d'impuretés multivalentes. On résoud l'équation (6.1) par transformées de Laplace et on détermine le temps t_I au moyen de la relation

$$\text{erf c}\sqrt{\frac{t_I}{\tau}} = \frac{1}{1 + \frac{I_R}{I_D}} \qquad 6.2.$$

Cette équation n'est pas toujours exploitable en pratique en effet pour beaucoup de diodes on n'observe pas un palier franc du courant inverse au début du retournement. C'est pourquoi dans beaucoup de mesures de contrôle industriel on préfère déterminer un temps de recouvrement en inverse τ_{rr} défini comme la durée comprise entre l'instant du retournement et l'instant où le courant inverse devient égal au dizième de sa valeur initiale (certains auteurs déterminent la durée entre 0,9 et 0,1 du courant initial). Il faudrait donc pouvoir calculer le temps t_{II} puisque avec la définition choisie pour t_{rr}

$$t_{rr} = t_I + t_{II}$$

malheureusement t_{II} ne s'exprime pas de façon simple.

2) Une seconde méthode issue des travaux de Le Can-de Reyter (1962) considère globalement la charge stockée Q_s et calcule son évolution au cours du temps au moyen de la relation (cas d'une diode P^+N)

$$\frac{dQ_s}{dt} = -\frac{Q_s}{\tau_p} - I_R \qquad 6.3.$$

l'équation est intégrée avec la condition initiale

$$Q_s(0) = I_D \tau_p \qquad 6.4.$$

on en tire

$$Q_{s(t)} = -I_R \tau_p + (I_R \tau_p + I_D \tau_p)\, e^{-\frac{t}{\tau_p}} \qquad 6.5.$$

Le temps de recouvrement est défini comme le temps au bout duquel

$$Q_s = 0$$

c'est-à-dire

$$t'_{rr} = \tau_p \text{ Log } (1 + \frac{I_D}{I_R}) \qquad 6.6.$$

Pour exploiter cette méthode on suit l'évolution de la tension aux bornes de la diode en fonction du temps et on considère que Q_s s'annule lorsque V s'annule d'où t'_{rr} (voir fig. 6.2.b).

En fait cette hypothèse est abusive, en effet, V est nul lorsque la concentration des porteurs est égale à la concentration d'équilibre au voisinage immédiat de la ZCE :

$$p_n(0) = p_{no}$$

or à ce moment il demeure le plus souvent une certaine charge stockée dans la zone de transition.

De nombreux auteurs (Arnould 1970), Dean et Nuese (1971) Kao et Davis 1970) ont récemment amélioré ces analyses, ils conservent néanmoins certaines hypothèses mal vérifiées dans le cas de notre étude :

.hypothèse de faible injection

. durée de vie constante tout au long du retournement

De plus un certain nombre d'auteurs ne tiennent pas compte de la capacité de zone de charge d'espace qui, comme nous le verrons n'est pas négligeable.

C'est pourquoi nous avons mis au pc nt un programme de calcul numérique simulant le comportement des diodes au cours du passage direct-inverse.

6.2. SIMULATION DU COMPORTEMENT D'UNE DIODE EN TRANSITOIRE

6.2.1. Principe du calcul

On admet que l'on peut distinguer dans une diode, le long de la trajectoire moyenne des porteurs, deux types de régions :

a) les zones où règne la quasi neutralité électrique (ZQN) et où le mouvement des porteurs -'étudie au moyen de l'équation de conservation des charges

b) la zone de charge d'espace (ZCE) dans 'aquelle on considère que la concentration des porteurs en transit est toujours négligeable devant celle des charges fixes. Cette zone st donc considérée comme un condensateur d'épaisseur variable.

Lorsque,partant d'un état de régime permanent, on modifie la tension aux bornes du dispositif, on observe la succession des phénomènes suivants :

1) Charge de la capacité de ZCE par mouvement quasi instantané des porteurs majoritaires.

2) Variation corrélative de la tension de polarisation de la jonction et par suite des concentrations de minoritaires en limite de ZCE.

3) Evolution dans les ZQN de la concentration des porteurs en excès vers un nouveau profil de concentration.

4) Variation des courants de diffusion dans les ZQN. L'algarithme de calcul proposé est basé sur ce schéma.

6.2.2. Hypothèses

On considére une diode N + P :

. fortement dissymétrique (on néglige le courant diffusé du côté N^+)

. à jonction abrupte plane et de dimensions importantes devant l'épaisseur de la zone de transition ce qui permet de traiter le problème en géométrie unidimentionnelle.

. uniformément dopée en platine et sous compensée

. dont la région Pa une épaisseur grande devant la longueur de diffusion Ln (diode longue).

Ce cas représente correctement les diodes que nous avons élaborées par implantation.

6.2.3. Caractérisation de l'état de la diode

A chaque instant on caractèrise l'état de la diode par :

. la tension aux bornes de la jonction

. les différents courants au niveau de la jonction :

  . courant d'électrons injectés dans la région P

  . courant de charge de la capacité de ZCE

  . courant de génération ou de recombinaison dans la ZCE

. les concentrations en porteurs libres et en atomes de platine dans les différents états de charge possibles dans la zone de transition. Pour cela, on divise l'espace compris entre le plan d'abcise xj (frontière de la ZCE) et le plan d'abcisse $xj + 3\ L_n$ en cent cellules dans chacune desquelles on considère les concentrations comme uniformes fig. 6.9.

6.2.4. Evolution entre t et t + dt

Entre les instants t et t + dt, on calcule l'évolution de ces différents paramètres :

1°) Evolution des concentrations

L'évolution de la concentration des porteurs minoritaires dans une cellule donnée est calculée au moyen de l'équation de continuité :

$$\frac{dn}{dt} = -(U_n A + U_n D) + D_n \frac{d^2 n}{dx^2} + \frac{dw}{dt} \frac{dn}{dx} \qquad 6\text{-}7$$

.les premiers termes du second membre représentent la capture nette des éléctrons sur les deux niveaux du platine :

$$UnA = C_{nA} (n\ Pt^{0} - n_{1A}\ Pt^{-}) \qquad 6\text{-}8$$

$$UnD = C_{nD} (n\ Pt^{+} - n_{1D}\ Pt^{0}) \qquad 6\text{-}9$$

. le deuxième terme représente la diffusion

. le troisième terme a la signification suivante. Entre les instants t et t + dt, la tension aux bornes de la jonction a évoluée, il en résulte une variation d'épaisseur de la Z⁻E : dW. Comme la position des parois des différentes cellules est repérée par rapport à la frontière de la ZCE, il en résulte un déplacement de l'ensemble des cellules dont il convient de tenir compte dans l'évaluation de n.

L 'évolution de la concentration en platine chargé négativement est donnée par :

$$\frac{dPt^{-}}{dt} = (U_{nA} - U_{pA}) + \frac{dw}{dt}\ \frac{dPt^{-}}{dx} \qquad 6.10$$

. les premiers termes du second membre, représentent le bilan de la capture nette des électrons et des trous sur le niveau accepteur.

$$U_{pA} = C_{pA} (pPt^{-} - p_{1A} Pt^{0}) \qquad 6\text{-}11$$

le second terme provient du déplacement des frontières de la cellule considérée.

De la même façon l'évolution de la concentration en platine chargé positivement est donnée par :

$$\frac{d\ Pt^{+}}{dt} = (U_{pI} - U_{nD}) + \frac{dw}{dt}\ \frac{dPt^{+}}{dt} \qquad 6\text{-}12$$

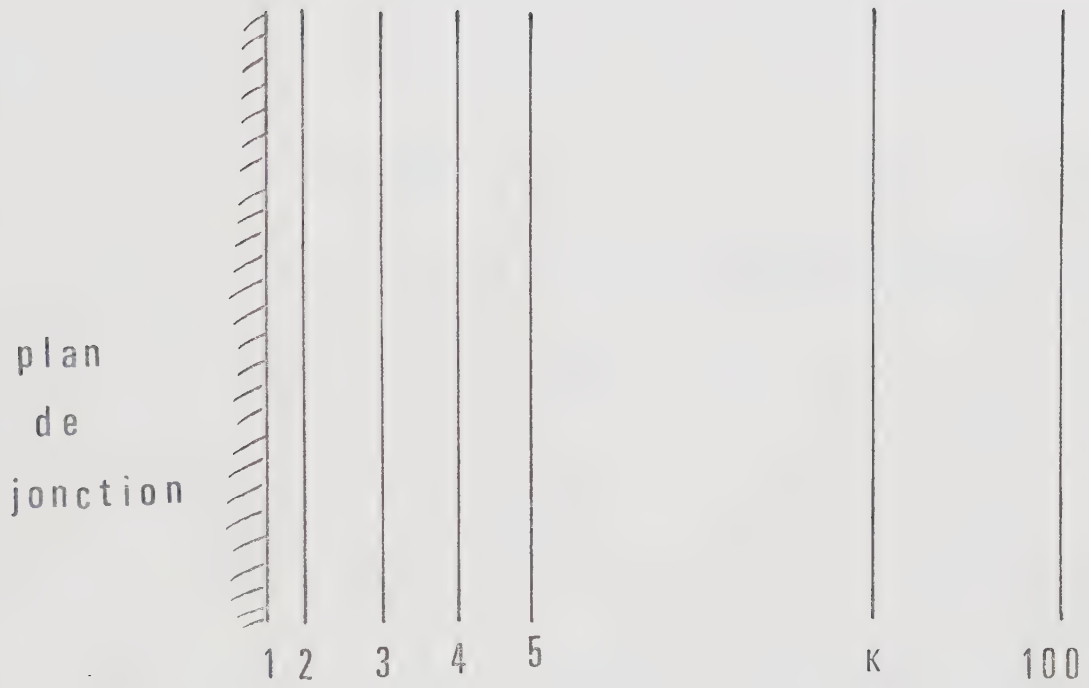
L'évolution des concentrations des atomes de platine neutre et des trous libres sont donné' par les équations de conservation du nombre d'atomes de platine et de la neutralité électrique

$$dPt^{0} = -dPt^{+} - dP^{+-} \qquad 6\text{-}13$$

$$dp = dn + dPt^{-} - dPt^{+} \qquad 6\text{-}14$$

Afin de calculer l'équation 6-7 pour les deux cellules extrêmes on doit connaître la concentration d'électrons dans les plans (xj) et $(xj + 3L_n)$

Figure 6-3



. On déduit la première de ces concentrations de la tension U aux bornes de la jonction :

$$n_p(xj) = n_{po} \exp\left(-\frac{qU}{kT}\right) \qquad 6\text{-}15$$

. la seconde est prise égale à la concentration à l'équilibre :

$$n_p(x_j + 3L_n) = n_{po} \qquad 6\text{-}16$$

2°) Calcul des courants au niveau de la jonction

Du profil de concentrations des électrons on déduit le courant injecté dans la région P :

$$I_{dn} = qsD_n \left\{\frac{dn}{dx}\right\}_{x=xj} \qquad 6\text{-}17$$

On détermine le courant de génération-recombinaison dans la ZCE au moyen de l'équation :

$$I_r = \frac{1}{2} q \frac{n}{t} w s \left(\exp\left\{\frac{qU}{2kT}\right\} - 1\right) \qquad 6\text{-}18$$

Le courant total étant donné par :

$$I_t = \frac{V - U}{R} \qquad \text{(V : étant la tension de polarisation)} \qquad 6\text{-}19$$

On en déduit le courant de charge de la capacité de jonction

$$I_c = I_t - I_{dn} - I_r \qquad 6\text{-}20$$

3°) Evolution de la tension aux bornes de la jonction

. Celle-ci se calcule à partir du courant I_c par

$$dU = \frac{1}{C} I_c dt \qquad 6\text{-}21$$

avec $$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_o S}{W} \qquad 6\text{-}22$$

et $$W = \left[\frac{2 \varepsilon \varepsilon_o (U_B - U)}{qN_A}\right]^{1/2} \qquad 6\text{-}23$$

4°) Calcul du pas du temps

Le pas sur le temps est calculé à chaque itération à partir des résultats du calcul précédent de façon à ce que la variation relative de chaque paramètre soit inférieure à 5 %.

6.2.5. Calcul de l'état initial

On caractérise tout d'abord l'état de la diode à l'équilibre thermique c'est-à-dire sans polarisation. Pour cela on calcule :

1) la tension de diffusion U_B

$$U_B = \frac{kT}{q} \log \frac{N_A N_D}{n_i^2} \qquad 6.24$$

2) l'épaisseur initiale de la ZCE

$$W_o = \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_o U_B}{q N_A} \right)^{1/2} \qquad 6.25$$

3) les concentrations en électrons, trous libres atomes de platine chargés positivement et négativement dans la région P en effectuant une résolution de l'équation de neutralité électrique :

$$p + Pt^+ - n - Pt^- - N_A = 0 \qquad 6.26$$

comme nous l'avons fait au chapitre 4 c'est-à-dire en déplaçant pas à pas le niveau de Fermi jusqu'à obtenir le changement de signe du premier membre.

6.2.6. Etablissement du régime de polarisation directe

A l'instant t = 0 on applique à la diode une tension de polarisation directe par l'intermédiaire d'une résistance de charge R_{ch}. On suit l'évolution des différents paramètres caractérisant l'état du système au cours du temps jusqu'à ce que le courant de charge de la capacité soit devenu inférieur au millième du courant total. On considère alors qu'un régime permanent direct est atteint.

6.2.7. Passage direct inverse

Lorsque le régime direct permanent est atteint on applique une polarisation inverse calculée de façon à ce que le courant inverse initial soit égal en valeur absolue au courant direct correspondant au régime permanent.

L'évolution est de nouveau suivie jusqu'à ce que le courant inverse devienne inférieur au dizième de sa valeur initiale.

On en déduit le temps de recouvrement t_{rr} défini au paragraphe 6.1.

6.3. Résultats du calcul numérique

Les figures 6.4 à 6.10 illustrent quelques resultats obtenus au moyen du calcul numérique.

Sur la figure 6.4 on montre l'évolution au cours du temps de la concentration des porteurs en excès entre le plan situé à la frontière de la ZCE (plan d'abscisse x_j du § 6.2.3 et un plan situé 40 microns plus loin (plan d'abscisse $x_j + L_n$). Le calcul a été fait pour une diode N^+ P dont le dopage de la région P vaut 4.10^{16} cm^{-3}, le dopage en platine $10^{16} cm^{-3}$. La diode est succivement polarisée en direct à 2,2 volt sous une résistance de charge de 50 Ω puis commutée en inverse à 7,5 volt sous 50 Ω. On observe l'injection progressive de porteurs dans la zone de transition au cours de l'établissement du régime direct (courbes 14 ns, 29,3 ns et 45,5 ns). Le profil obtenu à 45,5 ns est très proche du profil correspondant au régime permanent de polarisation directe (profil linéaire en coordonnées semi-logarithmiques). La commutation de direct en inverse est réalisée après 200 ns. On observe alors l'évacuation des charges de diffusion au voisinage de la ZCE et leur disparition par recombinaison dans la partie de la région de transition éloignée de la ZCE. (courbes 216, 232, 264 ns). Le profil obtenu à 312 ns est très proche d'un profil correspondant au régime permanent de polarisation inverse.

Sur les figures 6.5. et 6.6. on a représenté pour la même diode l'évolution du courant et de la tension aux bornes du dispositif. Sur la figure 6.4. on a figuré le courant total et le courant de charge de la capacité de la ZCE. On observe que dès que la jonction est en inverse (30 ns après la commutation) le courant traversant le dispositif est pratiquement égal au courant de charge de la capacité de ZCE. Il en résulte que le temps de recouvrement inverse t_{rr} défini sur la figure 6.2.a n'est dans ce cas plus caractéristique de la durée de vie dans la région P mais seulement de la constante de temps de charge de la capacité de ZCE. On trouve par le calcul t_{rr} = 112 ns alors que la durée de vie dans la région P du profil de concentration des porteurs en excès correspondant au régime permanent direct est t_n = 4,7 ns.

Si on cherche à déterminer la durée de vie à partir du temps t'_{rr} qui sépare l'instant de commutation de l'instant où la tension aux bornes de la diode s'annule (cf. fig. 6.2.c), on obtient également une valeur très différente de t_n, on voit en effet sur la figure 6.6. que t'_{rr} = 32 ns.

Les figures 6.7 à 6.10 représentent les évolutions des mêmes paramètres pour une diode N^+ P dont le dopage de la région P est 5.10^{15} cm^{-3}, le dopage en platine $10^{15} cm^{-3}$ - polarisation directe 2,2 volts sous 50 Ω - polarisation inverse 9 volts sous 50 Ω .

Pour cette diode le courant de charge de la capacité de ZCE reste inférieur au courant total et on constate un meilleur accord entre le temps de recouvrement inverse t_{rr} = 61,4 ns et la durée de vie dans la zone P t_n = 69 ns.

6.4. Mesure du t_{rr} de diodes dopées au Platine

Le schéma du dispositif de mesure est représenté sur la figure 6.11.a. Le générateur d'impulsions délivre une tension v dont la forme est indiquée sur la figure 6.11.b - t_o est la durée de l'impulsion (variable de 100 à 50 ns), T sa période de répétition et V1 son amplitude (variable de 1 à 50), le temps de montée est inférieur à 1 ns .

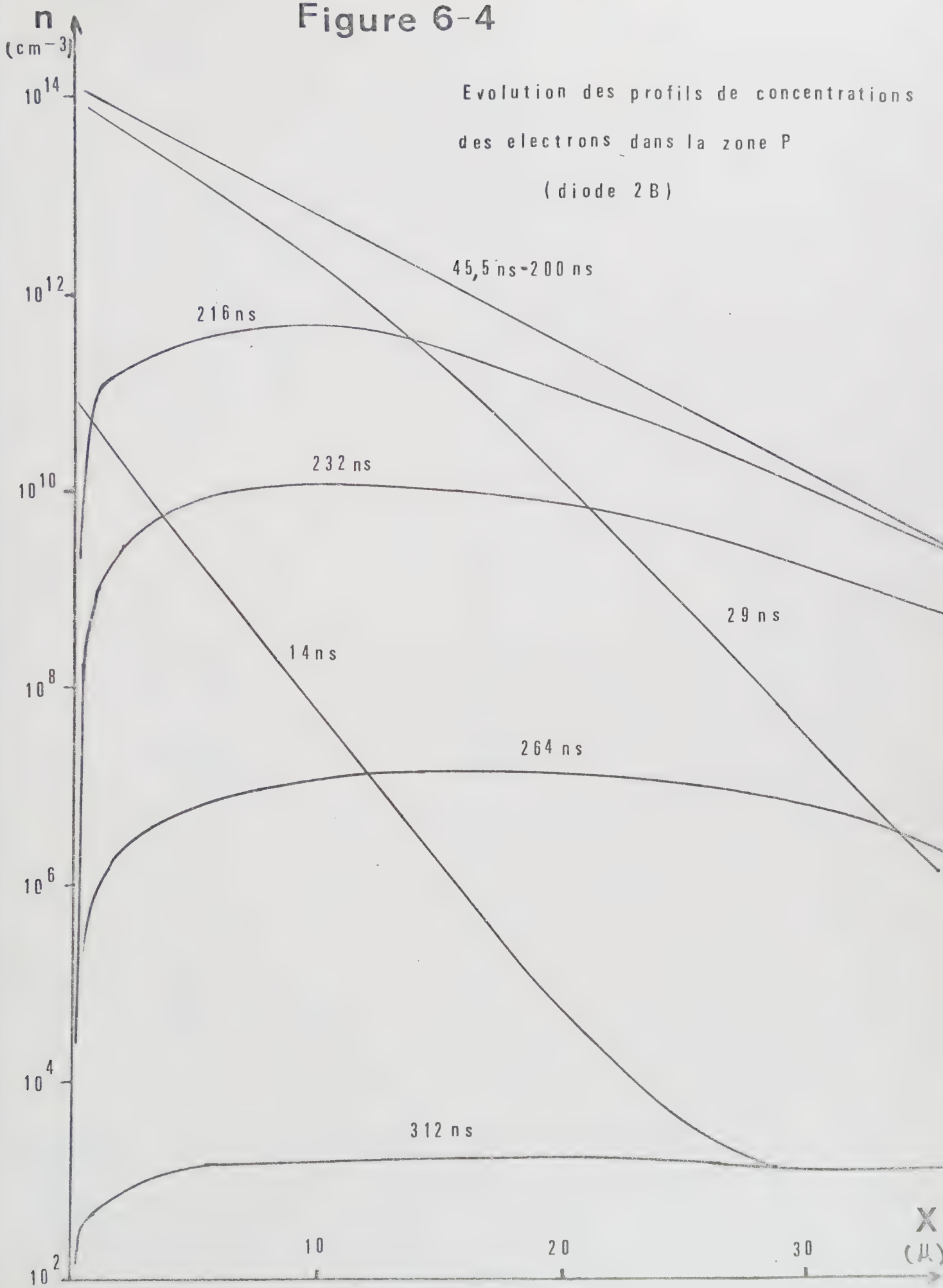
1°) lorsque v = o, la capacité C se charge à travers la résistance R_2 (2,5 KΩ) sous la polarisation V_o (variable entre 0 et 10 v) jusqu'à ce que la tension en B atteigne une valeur d'équilibre donnée par :

$$V_B = U_o + R_{ch} \frac{V_o - U_o}{R_2 + R_{ch}} \approx U_o + \frac{R_{ch} V_o}{R_2}$$

U_o tension aux bornes de la diode en régime permanent direct (V_B est la tension de polarisation directe POLF du programme de calcul).

2°) lorsque v passe de o à V_1, la tension en B décroît brutalement de la quantité V, de sorte que la diode est maintenant polarisée en inverse. La constante de temps de recharge de la capacité (0,5 ms) étant grande devant la durée de l'impulsion (quelques centaines de nanosecondes) elle même supérieure à t_{rr} (∼100 ns), on peut considérer que la tension en B reste sensiblement constante pendant le recouvrement inverse. (Dans le programme de calcul on prend la polarisation inverse POLR égale à POLF - V_1).

Figure 6-4



Evolution des profils de concentrations des electrons dans la zone P (diode 2B)

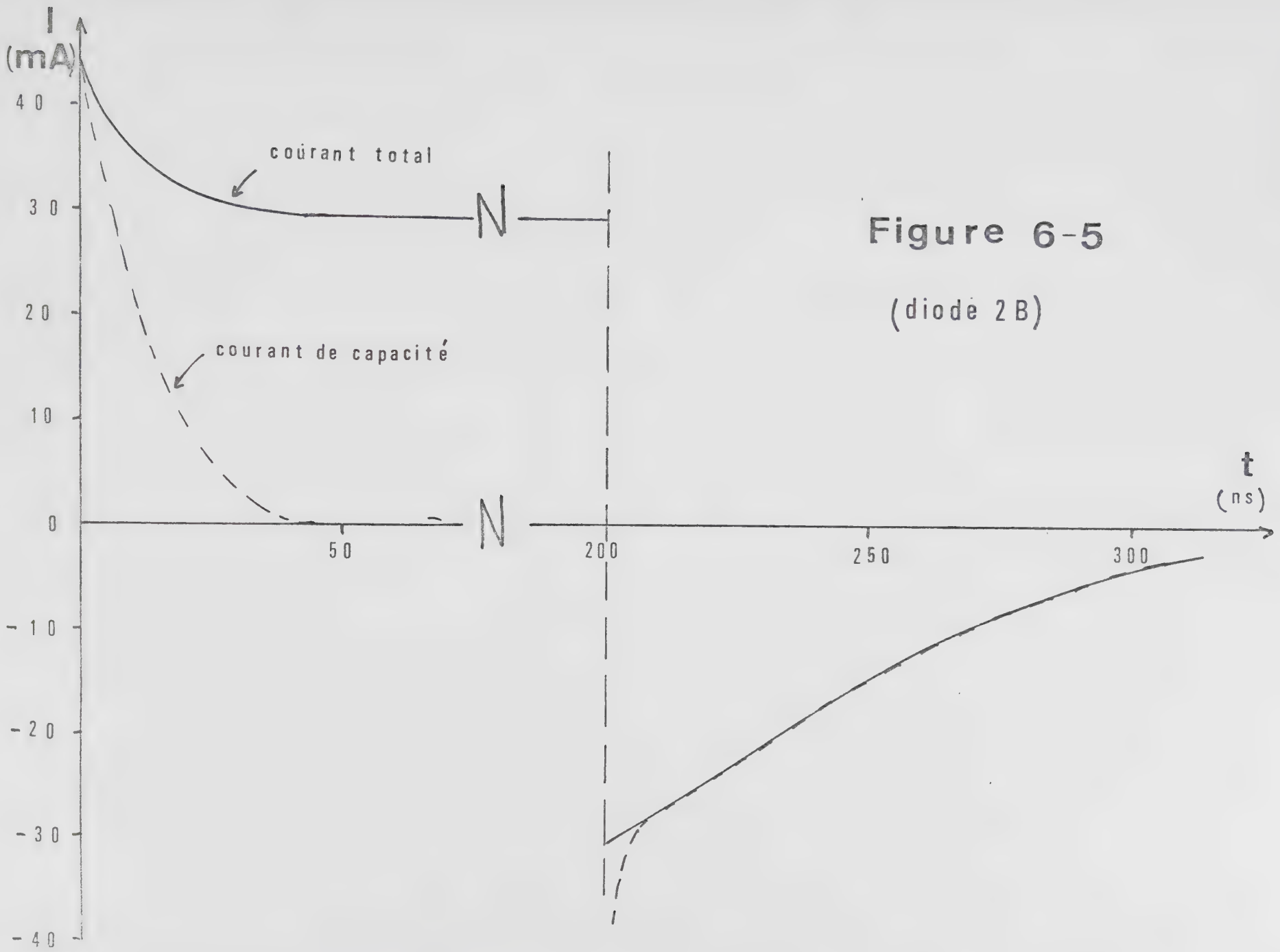


Figure 6-5

(diode 2B)

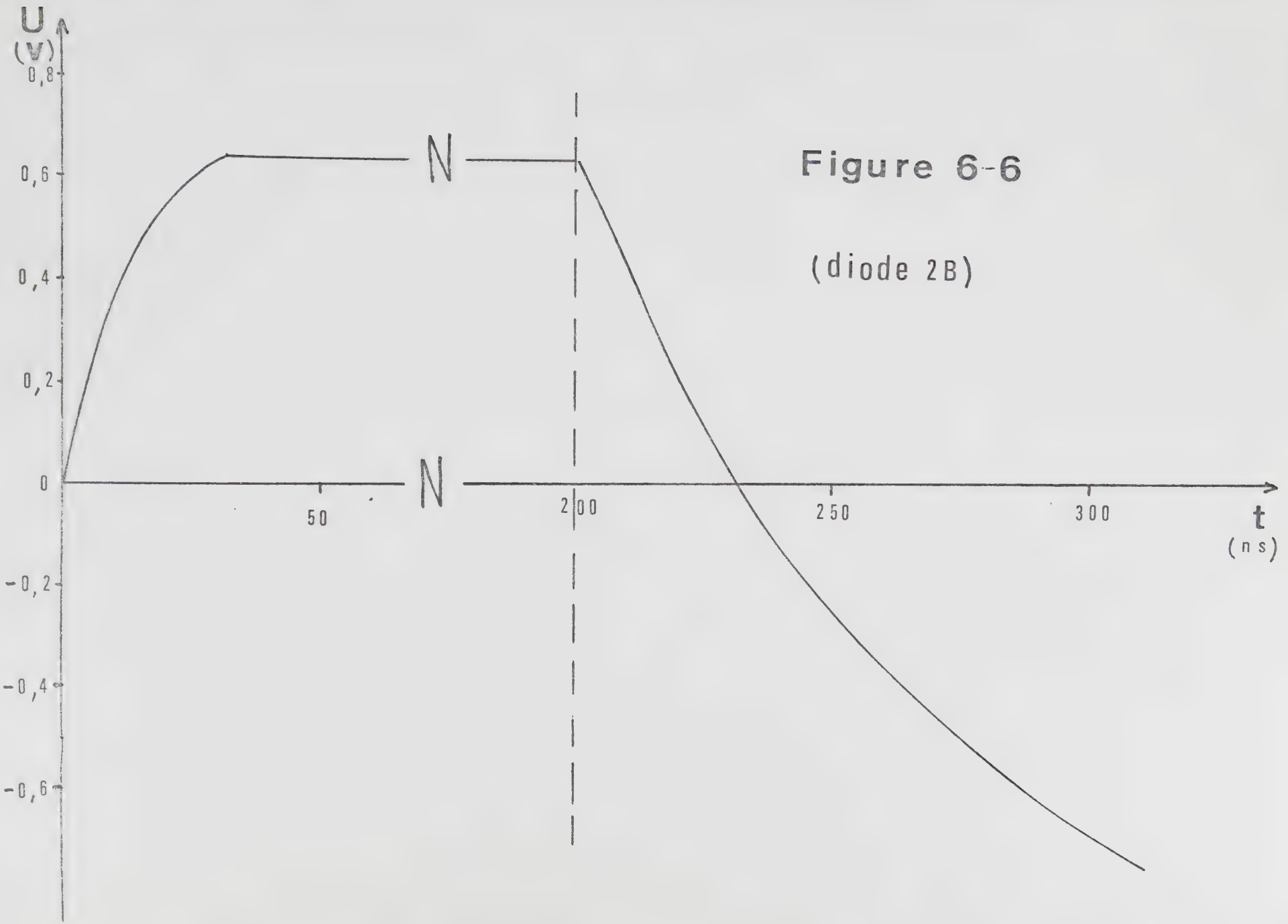


Figure 6-6

(diode 2B)

Figure 6-7

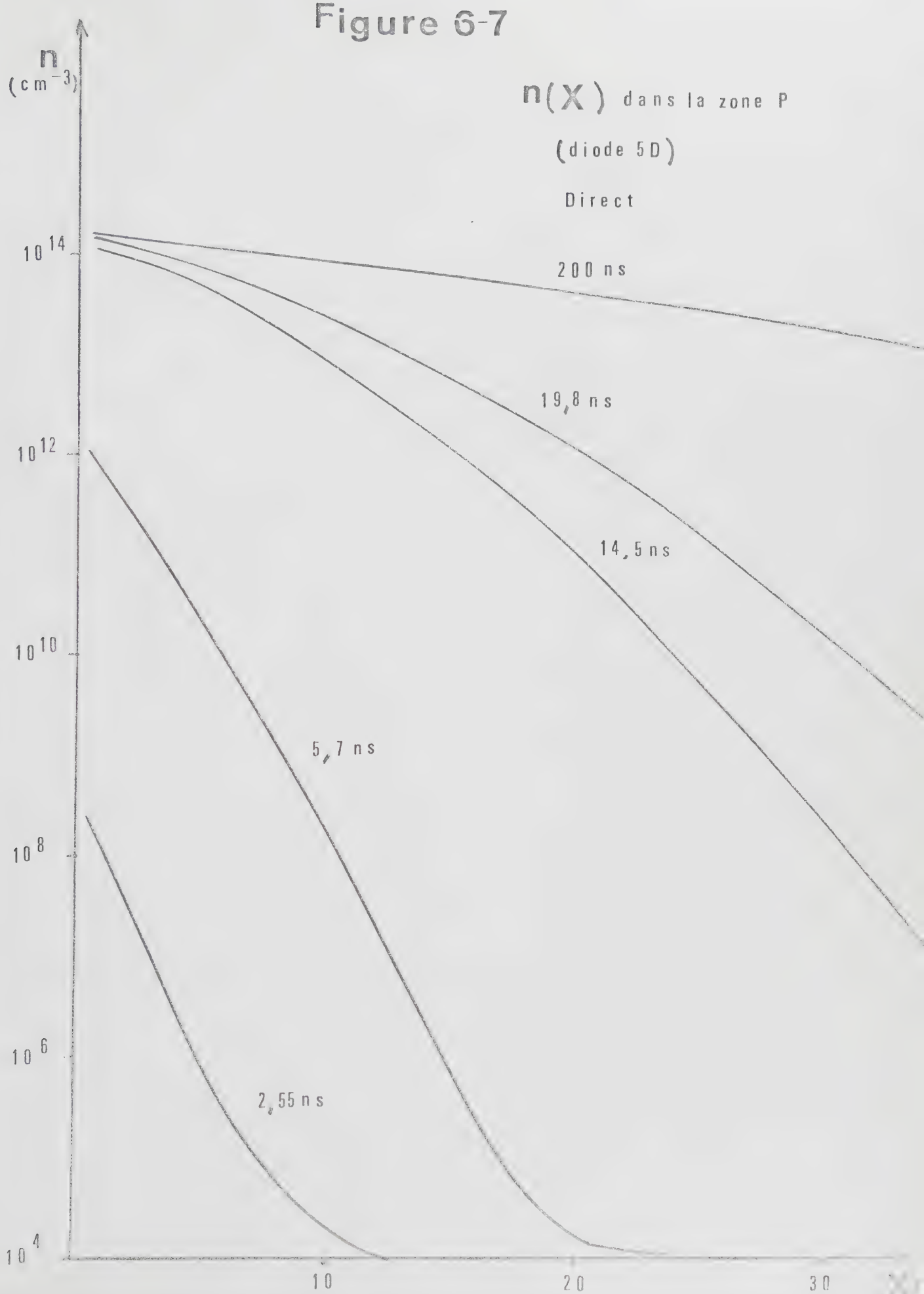
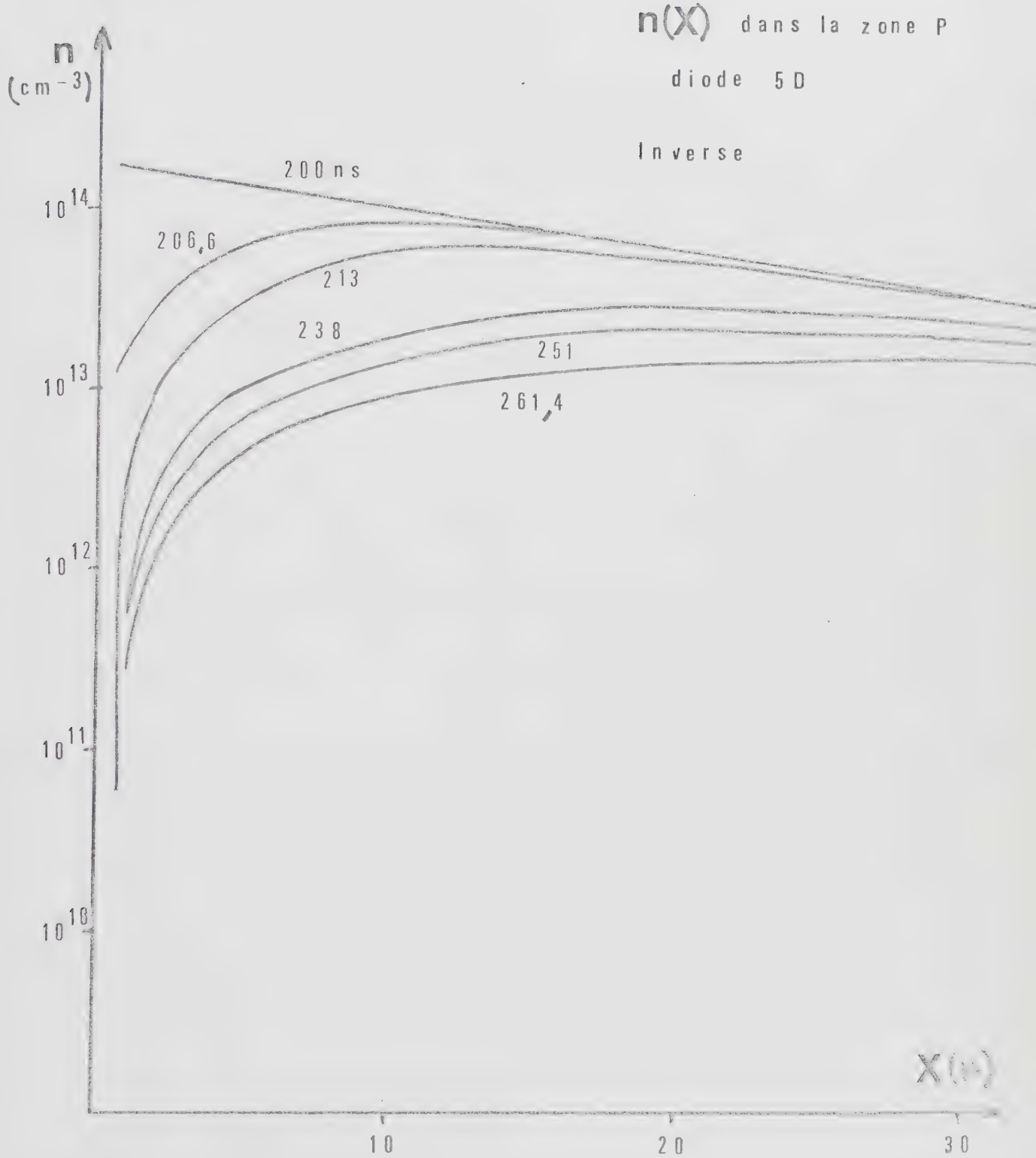

n
(cm⁻³)
n(X) dans la zone P
(diode 5D)
Direct
10 14
10 12
10 10
10 8
10 6
10 4
200 ns
19,8 ns
14,5 ns
5,7 ns
2,55 ns
10
20
30
X

Figure 6-8


n(X) dans la zone P
diode 5D
Inverse
n
(cm⁻³)
200 ns
206,6
213
238
251
261,4
10¹⁴
10¹³
10¹²
10¹¹
10¹⁰
X(μ)
10
20
30

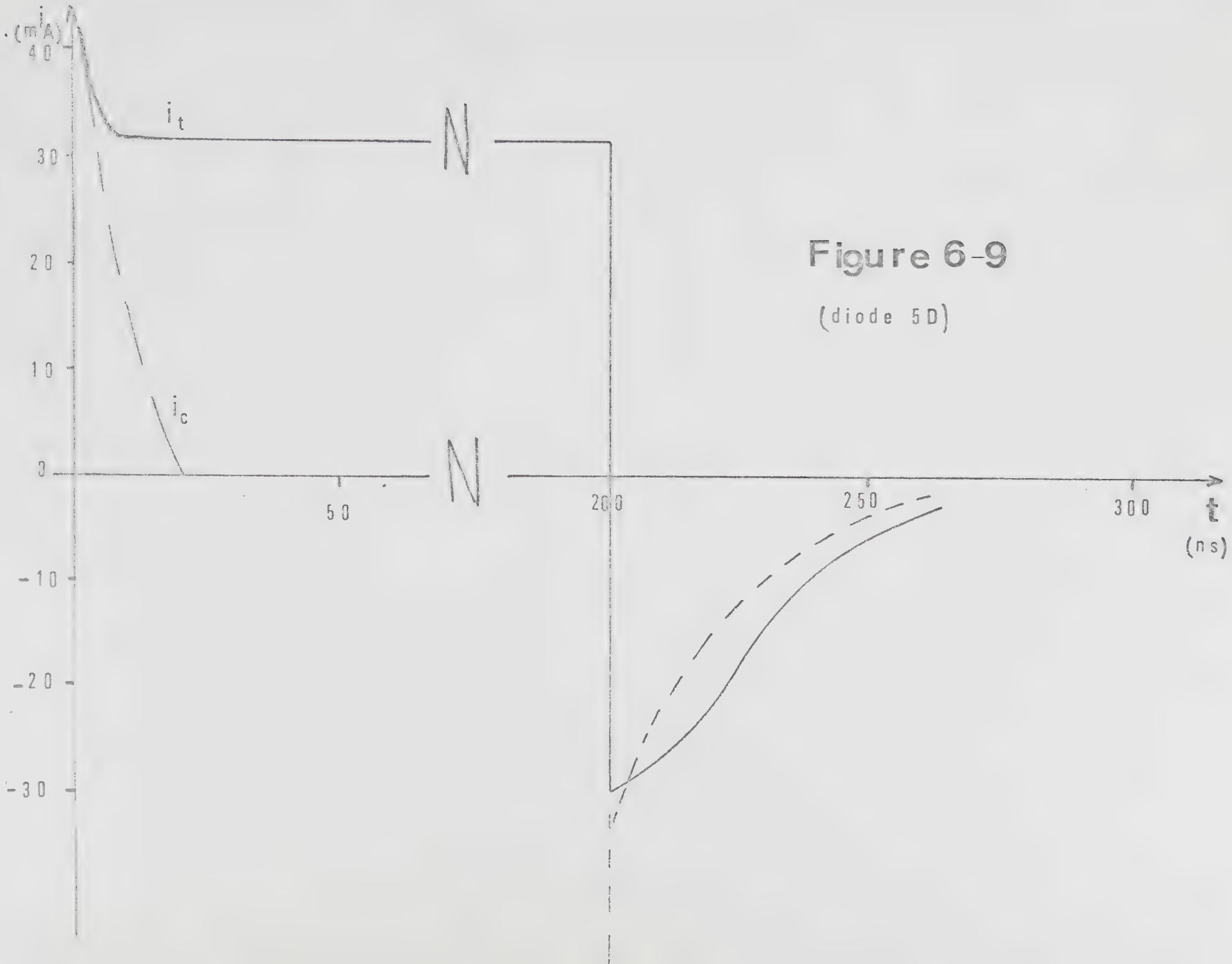
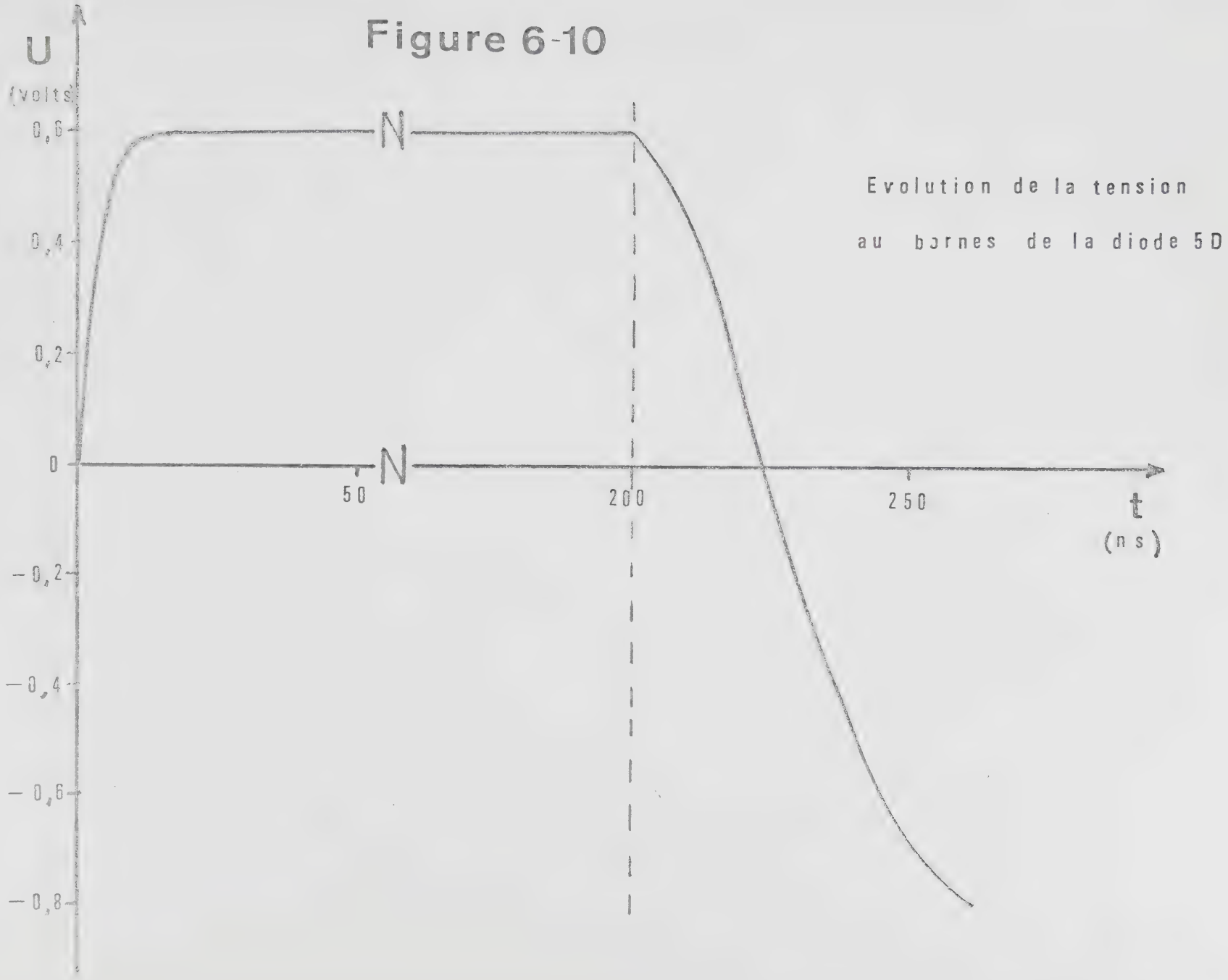


Figure 6-9

(diode 5D)

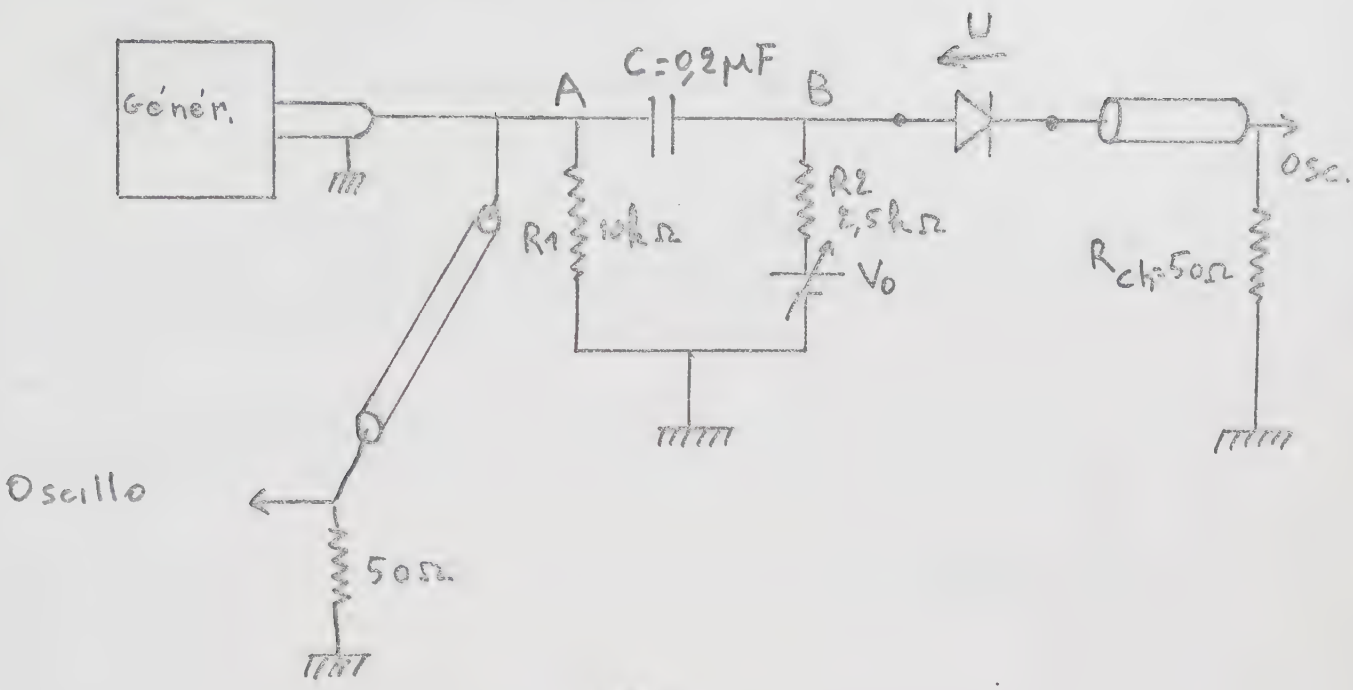
Figure 6-10



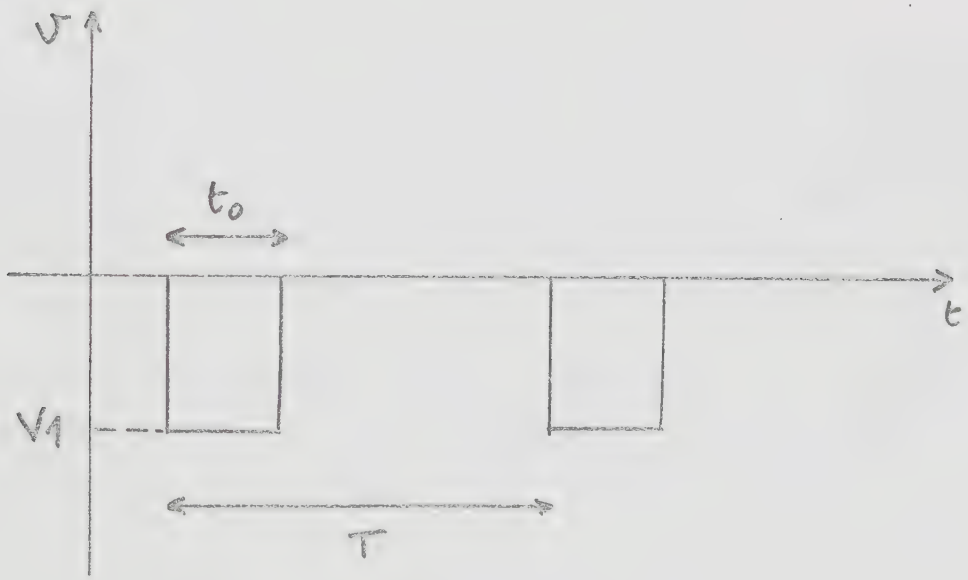
Evolution de la tension

au bornes de la diode 5D

Figure 6-11



(a)



(b)

La mesure de τ_{rr} se fait en visualisant sur un oscilloscope le courant traversant la diode à partir de la tension aux bornes de la résistance de charge $R_{ch} = 50\,\Omega$ - et en déterminant la durée entre le temps de commutation et l'instant où le courant inverse est réduit au $\frac{1}{10}$ de sa valeur initiale (cf. fig. 6.2.a).

Sur le tableau 6.1. nous donnons quelques exemples de résultats sur des diodes N^+P et P^+N obtenues par implantation de la région N^+ ou P^+ dans un cristal uniformément dopé en Platine. On donne :

. La concentration en dopant et en platine déterminée par mesure de capacité de jonction comme il a été dit au chapitre 5.

. La valeur mesurée de la densité de courant direct au moment de la concentration.

. La valeur mesurée du temps de recouvrement τ_{rr}

Cette dernière valeur expérimentale a été comparée au temps de commutation déterminé au moyen du programme de calcul décrit ci-dessus.

Dans ce programme on a adopté comme position des niveaux de platine et comme coefficients de capture des électrons par le niveau accepteur et des trous par le niveau donneur, les valeurs déterminées expérimentalement et rappelées dans le tableau 6.2. On a alors ajusté les coefficients de capture du niveau accepteur pour les trous et du niveau donneur pour les électrons de façon à obtenir un accord entre les valeurs τ_{rr} mesurées et calculées.

Comme on voit sur le tableau 6.1. (colonnes 6 et 7) on obtient un bon accord pour l'ensemble des diodes étudiées avec les valeurs suivantes de C_{pa} et C_{nd} =

$$C_{pa} = 10^{-8}\ cm^3\ s^{-1}$$

$$C_{nd} = 10^{-8}\ cm^3\ s^{-1}$$

Ces valeurs sont tout à fait raisonnables puisqu'elles conduisent à des sections efficaces de capture de 10^{-15} cm2.

Dans la dernière colonne du tableau 6.1. nous donnons la durée de vie des minoritaires déterminée à partir du profil de concentration des porteurs en

en excès calculé théoriquement. On voit que le désaccord est d'autant plus grand que les concentrations en dopant et en platine sont plus grandes :

1°) Si la concentration en dopant est grande, la largeur de la ZCE est petite donc la capacité de ZCE est grande. Le temps de recouvrement τ_{rr} caractérise alors la charge de cette capacité.

2°) Si la concentration en platine est grande la durée de vie des minoritaires est réduite.

6.5. Conclusion

Le programme de calcul numérique que nous avons mis au point semble rendre compte correctement de nos mesures de temps de recouvrement.

Cette étude nous a montré que le temps de recouvrement τ_{rr} peut être très différent de la durée de vie des porteurs minoritaires et que ce désaccord est dû à la capacité de zone de charge d'espace de la jonction.

Tableau 6.1

n°	type	N_A ou N_D (cm^{-3})	Pt (cm^{-3})	$i_F = -i_R$ (mA)	τ_{rr} (mesuré)	τ_{rr} (calculé)	τ_n (ns)
1-5	N^+P	2.10^{15}	10^{15}	22,4	75-78	75,1	108
5 D	N^+P	5.10^{15}	10^{15}	31,7	63-67	61,4	69
2 B	N^+P	4.10^{16}	10^{16}	31	90-109	112	4,7
3 H	P^+N	5.10^{15}	5.10^{14}	30	135	167	316

Tableau 6.2

niveau	E	C_n (cm3/s)	C_p (cm3/s)	σ_n (cm2)	σ_p (cm2)
E_{Al}	E_c-0,23 eV	$2,8.10^{-7}$	10^{-8}	$2,5.\ 0^{-14}$	$6,8.10^{-16}$
E_D	E_v+0,1 eV	10^{-8}	$1,2.10^{-9}$	$8,9.10^{-16}$	$8,2.10^{-17}$

CONCLUSION

Nous pensons, au cours de ce travail, avoir apporté quelques éclaircissements sur les propriétés du silicium dopé au platine, matériau, qui contrairement à l'or, a été peu étudié.

Nous avons tout d'abord mené une étude générale sur l'influence des niveaux profonds dans le silicium sur les caractéristiques d'un échantillon homogène et de la jonction P-N et qui sert de base théorique à notre travail.

Pour une meilleure compréhension des phénomènes de diffusion de platine dans le silicium, nous avons mis au point une méthode de détermination par radiochimie des profils de concentration. A partir des résultats fournis, nous avons appliquer le modèle de diffusion interstitiel-substitutionnel (applicable pour l'or) en faisant intervenir deux processus : génération des lacunes en volume à 1100° et génération des lacunes à partir de la surface à 900°.

L'étude sur la position des niveaux a permis de constater que le niveau souvent trouvé par les auteurs en E_v + 0,30 eV n'est pas un vrai niveau mais un niveau de blocage situé en position moyenne arithmétique de deux niveaux de type opposé : donneur en E_v + 0,21 eV et accepteur en E_v + 0,36 eV. Ce dernier semble être un niveau en association faisant intervenir le platine puisque sa concentration est trouvée inférieure ou égale à celle des autres niveaux (E_c - 0,23 eV et E_D + 0,21 eV). Son influence ne se fait d'ailleurs plus sentir dans le cas de sous-compensation que nous avons étudié par la suite.

Les mesures de capacités nous ont permis d'approcher les valeurs des coefficients de capture des majoritaires sur les niveaux et de confirmer les concentrations trouvées par Effet Hall et par radiochimie.

Ces données introduites dans un programme de simulation du comportement du passage d'une diode dopée au platine de direct en inverse nous ont conduit après ajustage des paramètres théoriques et expérimentaux, à estimer le coefficient de capture des minoritaires sur les niveaux et à souligner l'importance de la capacité de jonction dans l'estimation des temps de recouvrement inverse.

REFERENCES

C. Amouroux et J.P. Pestie, Colloque AVISEM 71 à Versailles, p. 249, (1971)

J. Arnould, Rapport interne SILEC, 1965

M. Binet, Thèse 3e Cycle, Orsay, (1968)

W.M. Bullis, Solid State Electronics, 9, 143, (1966)

H. Carchano et C. Jund, Solid State Electronics 13, 83, (1970)

R.O. Carlson, General Electric Research Laboratory, rapport non publié p. 128, (1970)

S.C. Choo, Phys. Rev. B, 1, n° 2, p. 687, (1970)

R.H. Dean et C.J. Nuese, IEEE - ED - 18 n° 3 (1971)

R. Edwards et A.B. Kuper, Rapport ECS, San Francisco, Spring Meeting (1965)

F.C. Frank et D. Turnbull, Phys. Rev. 104, p. 617, (1956)

K.D. Glinchuk et N.M. Litovchenko, Sov. Phys. Sol. State, 6 n° 12, 1963, (1965)

A.S. Grove Physics and Technology of Semiconductor Devices. John Wiley 1967

F.A. Huntley et A. Willoughby, Solid State Electronics 13, 1231, (1970)

Johnson, Phys. Rev., 82, p. 97. (1951)

H. Jones, Phys. Rev., 81, p. 149 (1951)

Yu.C. Kao et J.R. Davis, IEEE, ED - 17 n° 9 (1970)

R.H. Kingston, PIRE, p. 829 (Mai 1954)

J.L. Lambert, Electrochemical Society, Washington, Spring Meeting 1971

Lax Neustadter, JAP, 25 n° 9 (1954

Le Can, de Ruyter, Philips Technical Library, (1962)

R.Sh. Malkovitch, Sov. Phys. Sol. State 9, n° 7, 1676, (1968)

J. Martin et E. Haas Solid. State Electronics 9 , 83, (1966)

K. Matsui Thèse Paris 1965

P. Millet, Rapport interne SSC, (1969)

P. Perming, Philips Res. Pep. 13 , 17, (1958)

E.H. Putley Hall Effect and Related Phenomena Butterworths 1960

W.R. Runyan, Silicon Semiconductor Technology

C.T. Sah et coll. Solid State Electronics 13 p. (1970)

D.J. Sandiford Phys. Rev. 105 p. 524 (1957)

M.L. Shultz Infrared Physics 4, p. 93 (1964)

W. Schokley et Last , Phys. Rev., 107 , 392, (1957)

G.T. Sprokel et J.M. Fairfied, J. Electrochem. Soc. 112, 200, (1965)

U. Tokumaru et M. Kikuchi, Japan J. Appl. Phys. 5, 847, (1966)

A. Vapaille, Physique des Dispositifs Semiconducteurs Masson 1969

G.K. Wertheim et Coll, The Review of Scientific Instruments ,27, n° 12, (1956)

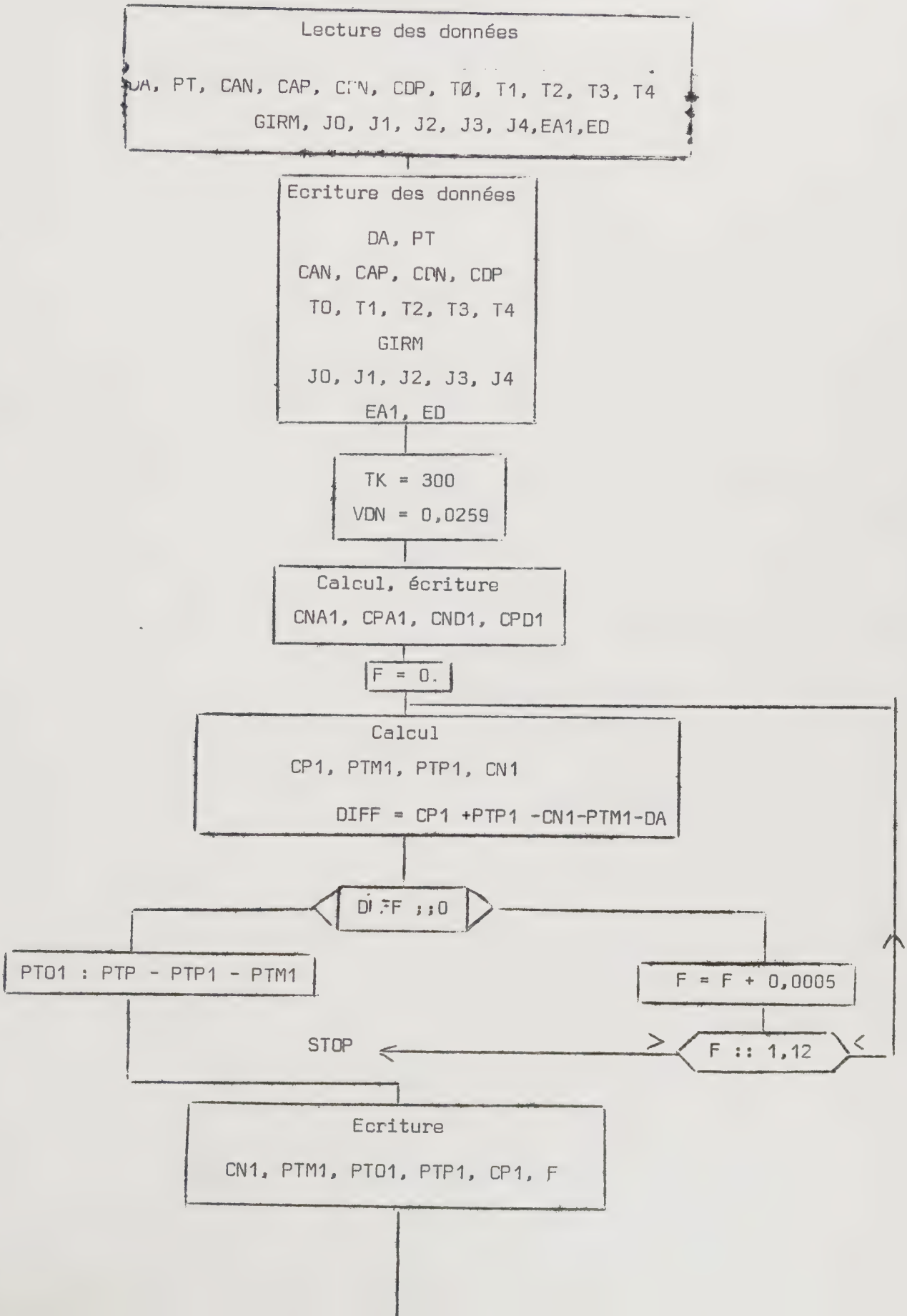
R.W. Woodbury et G. W. Ludwig, Phys. Rev. 126 n° 2, 466, (1962)

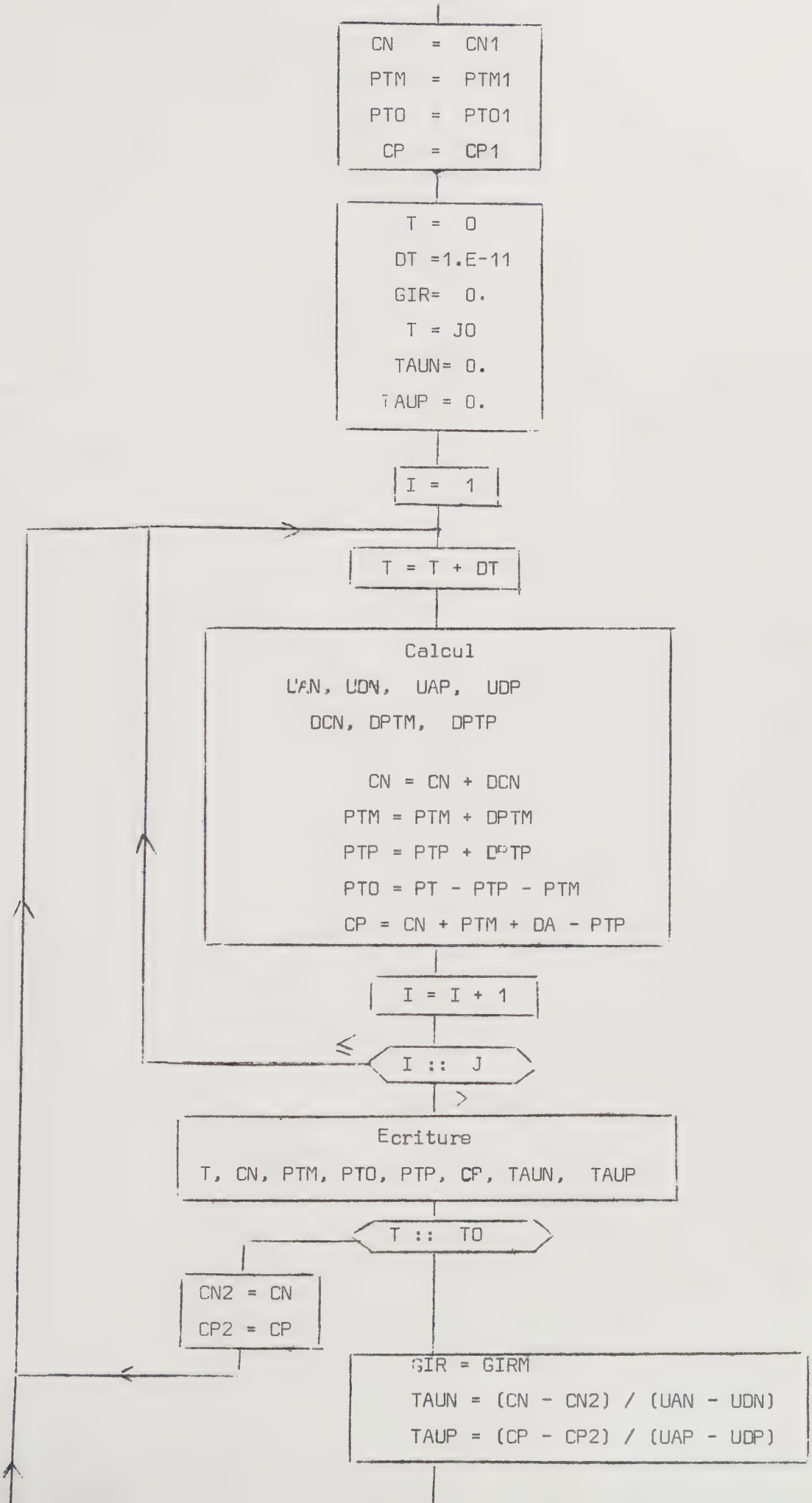
Yu. A. Zibuts et Coll, Sov. Phys. Sol. St. 5, 2416, (1964) et 8, 2041, (1967)

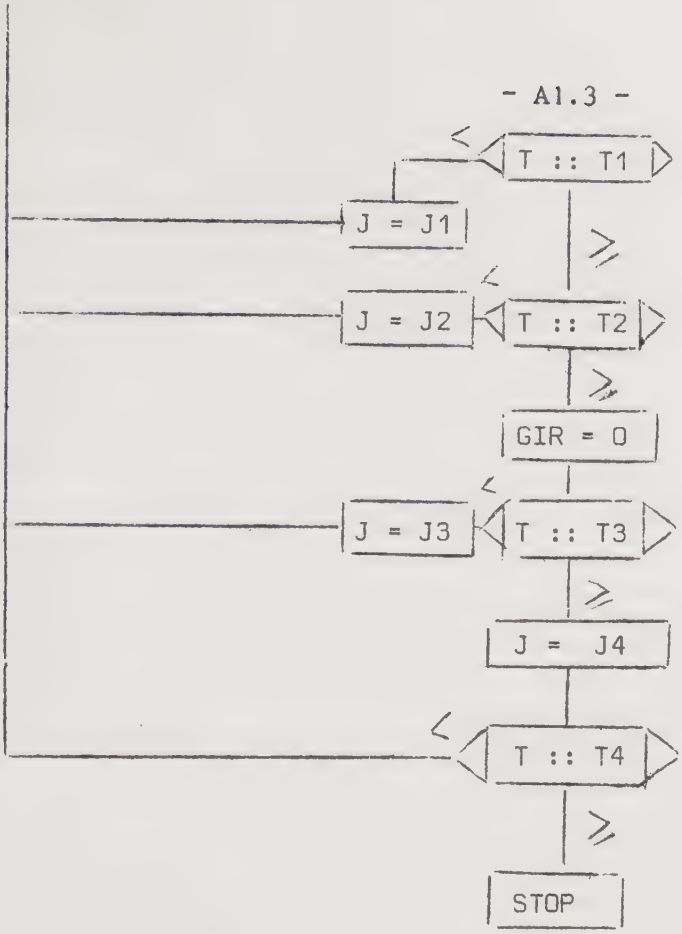
ANNEXE 1

Simulation du comportement d'un échantillon homogène dopé au platine soumis à un éclairement

ORGANIGRAMME




CN = CN1
PTM = PTM1
PTO = PTO1
CP = CP1
T = 0
DT =1.E-11
GIR= 0.
T = JO
TAUN= 0.
TAUP = 0.
I = 1
T = T + DT
Calcul
UAN, UDN, UAP, UDP
DCN, DPTM, DPTP
CN = CN + DCN
PTM = PTM + DPTM
PTP = PTP + DPTP
PTO = PT - PTP - PTM
CP = CN + PTM + DA - PTP
I = I + 1
I :: J
Ecriture
T, CN, PTM, PTO, PTP, CP, TAUN, TAUP
T :: TO
CN2 = CN
CP2 = CP
GIR = GIRM
TAUN = (CN - CN2) / (UAN - UDN)
TAUP = (CP - CP2) / (UAP - UDP)


T :: T1
J = J1
J = J2
T :: T2
GIR = 0
J = J3
T :: T3
J = J4
T :: T4
STOP

Lexique

DA	N_a	concentration d'accepteurs initiaux
PT	P_t	concentration de platine
CAN	C_{na}	coefficient de capture des électrons du niveau accepteur profond
CAP	C_{pa}	" " " " trous " " " "
CDN	C_{nd}	" " " " électrons " " donneur "
CDP	C_{pd}	" " " " trous " " " "
TO	t_o	temps
T1	t_1	"
T2	t_2	"
T3	t_3	"
T4	t_4	"
GIRM	I_{max}	Intensité lumineuse maximale
JO		nombres d'itérations
J1		" "
J2		" "
J3		" "
J4		" "
EA1	E_a	niveau accepteur profond
ED	E_c	" donneur "
TK	T	température (°K)
VDN	$\frac{q}{kt}$	
CNA1	n_{1a}	concentration équivalente d'électrons du niveau E_a
CPA1	p_{1a}	" " de trous " " "
CND1	n_{1d}	" " d'électrons " " E_d
CPD1	p_{1d}	" " de trous " " "
F	E_F-E_v	niveau de Fermi
CP1	p_{o_-}	)
PTM1	Pt^-_o	)
PTP1	Pt^+_o	) valeurs des concentrations à l'équilibre
CN1	n_{o_0}	)
PTO1	Pt^o_o	)
DIFF		différence
CN	n	
PTM	Pt^-	)
PTO	Pt^o	) concentrations
PTP	Pt^t	)
CP	p	)

T	t	temps
DT	dt	pas sur le temps
GIR	I	intensité lumineuse
TAUN	I_n	"durée de vie" des électrons
TAUP	T_p	" " " " trous

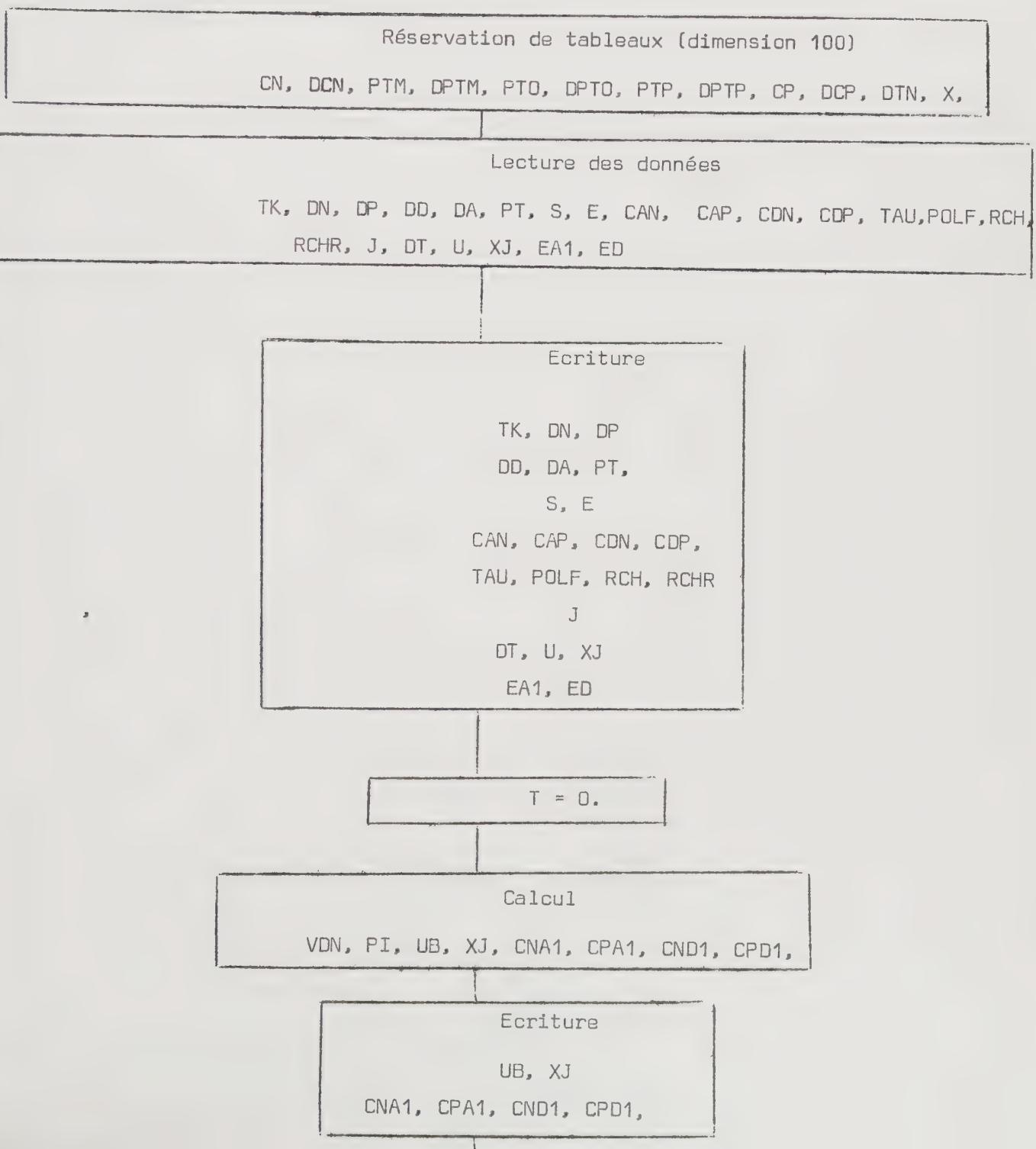
```
      READ (5,10) DA,PT,CAN,CAP,CDN,CDP,TO,T1,T2,T3,T4,GIRM,JO,J1,J2,J3,
     1J4,EA1,ED
   10 FORMAT (E8.2/E8.2/E8.2/E8.2/E8.2/E8.2/E8.2/E8.2/E8.2/E8.2/E11
     1.5/I4/I4/I4/I4/I4/E8.2/E8.2)
      WRITE (6,20) DA,PT,CAN,CAP,CDN,CDP,TO,T1,T2,T3,T4,GIRM,JO,J1,J2,J3
     1,J4,EA1,ED
   20 FORMAT (10X,2(E9.2,5X)/10X,4(E9.2,5X)/10X,5(E9.2,5X)/10X,E12.5/10X
     1,5(I4,5X)/10X,2(E9.2,5X)//)
      TK=300.
      VDN=0.0259
      CNA1=2.72E19*((TK/300)**1.5)*EXP(-EA1/VDN)
      CPA1=1.21E19*((TK/300)**1.5)*EXP((EA1-1.12)/VDN)
      CND1=2.72E19*((TK/300)**1.5)*EXP((ED-1.12)/VDN)
      CPD1=1.21E19*((TK/300)**1.5)*EXP(-ED/VDN)
      WRITE (6,25) CNA1,CPA1,CND1,CPD1
   25 FORMAT (10X,4(E12.5,2X)//)
      F=0.
   15 CP1=1.21E19*((TK/300)**1.5)*EXP(-F/VDN)
      PTM1=PT/(1+EXP((1.12-EA1-F)/VDN))
      PTP1=PT/(1+EXP((F-ED)/VDN))
      CN1=2.72E19*((TK/300)**1.5)*EXP((F-1.12)/VDN)
      DIFF=CP1+PTP1-CN1-PTM1-DA
      IF(DIFF) 13,13,14
   14 F=F+0.0005
      IF(F-1.12) 16,59,59
   13 PTO1=PT-PTP1-PTM1
      WRITE (6,15) CN1,PTM1,PTO1,PTP1,CP1,F
   15 FORMAT (/10X,6(E12.5,2X)//)
      CN=CN1
      PTM=PTM1
      PTO=PTO1
      PTP=PTP1
      CP=CP1
      T=0.
      DT=1.E-11
      GIR=0.
      J=JO
      TAUN=0.
      TAUP=0.
   40 DO 100 I=1,J,1
      T=T+DT
      UAN=CAN*(CN*PTO-CNA1*PTM)
      UDN=CDN*(CN*PTP-CND1*PTO)
      UAP=CAP*(CP*PTM-CPA1*PTO)
      UDP=CDP*(CP*PTO-CPD1*PTP)
      DCN=DT*(GIR-UAN-UDN)
      DPTM=DT*(UAN-UAP)
      DPTP=DT*(UDP-UDN)
      CN=CN+DCN
      PTM=PTM+DPTM
      PTP=PTP+DPTP
      PTO=PT-PTP-PTM
      CP=CN+PTM+DA-PTP
  100 CONTINUE
      WRITE (6,87) T,CN,PTM,PTO,PTP,CP,TAUN,TAUP
   87 FORMAT (10X,8(E12.5,2X))
      IF(T-TO) 51,52,52
   51 CN2=CN
```

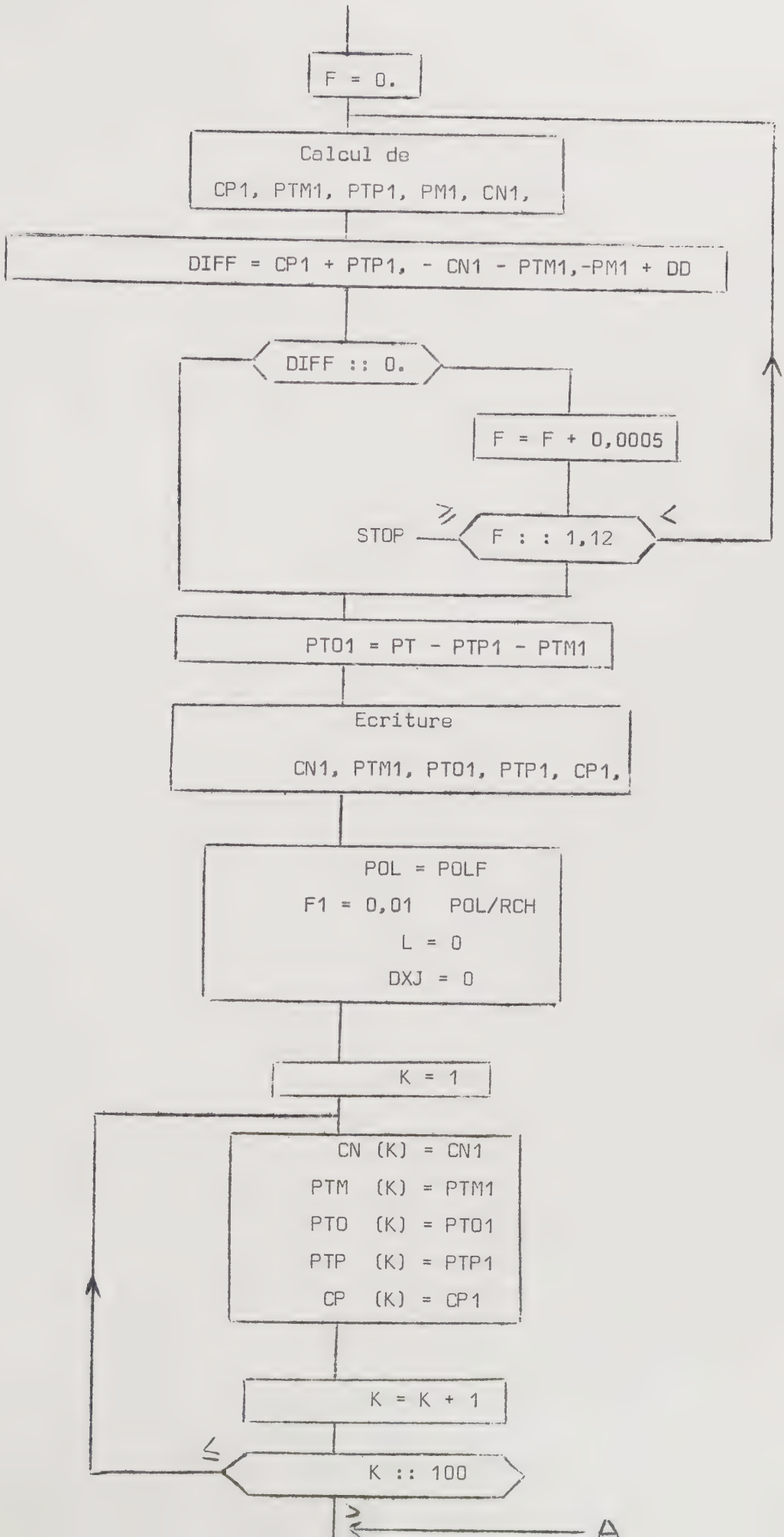
```
      CP2=CP
      GO TO 40
   52 GIR=GIRM
      TAUN=(CN-CN2)/(UAN+UDN)
      TAUP=(CP-CP2)/(UAP+UDP)
      IF(T-T1) 53,54,54
   53 J=J1
      GO TO 40
   54 IF(T-T2) 55,56,56
   55 J=J2
      GO TO 40
   56 GIR=0.
      IF(T-T3) 57,58,58
   57 J=J3
      GO TO 40
   58 J=J4
      IF(T-T4) 40,59,59
   59 STOP
      END
```

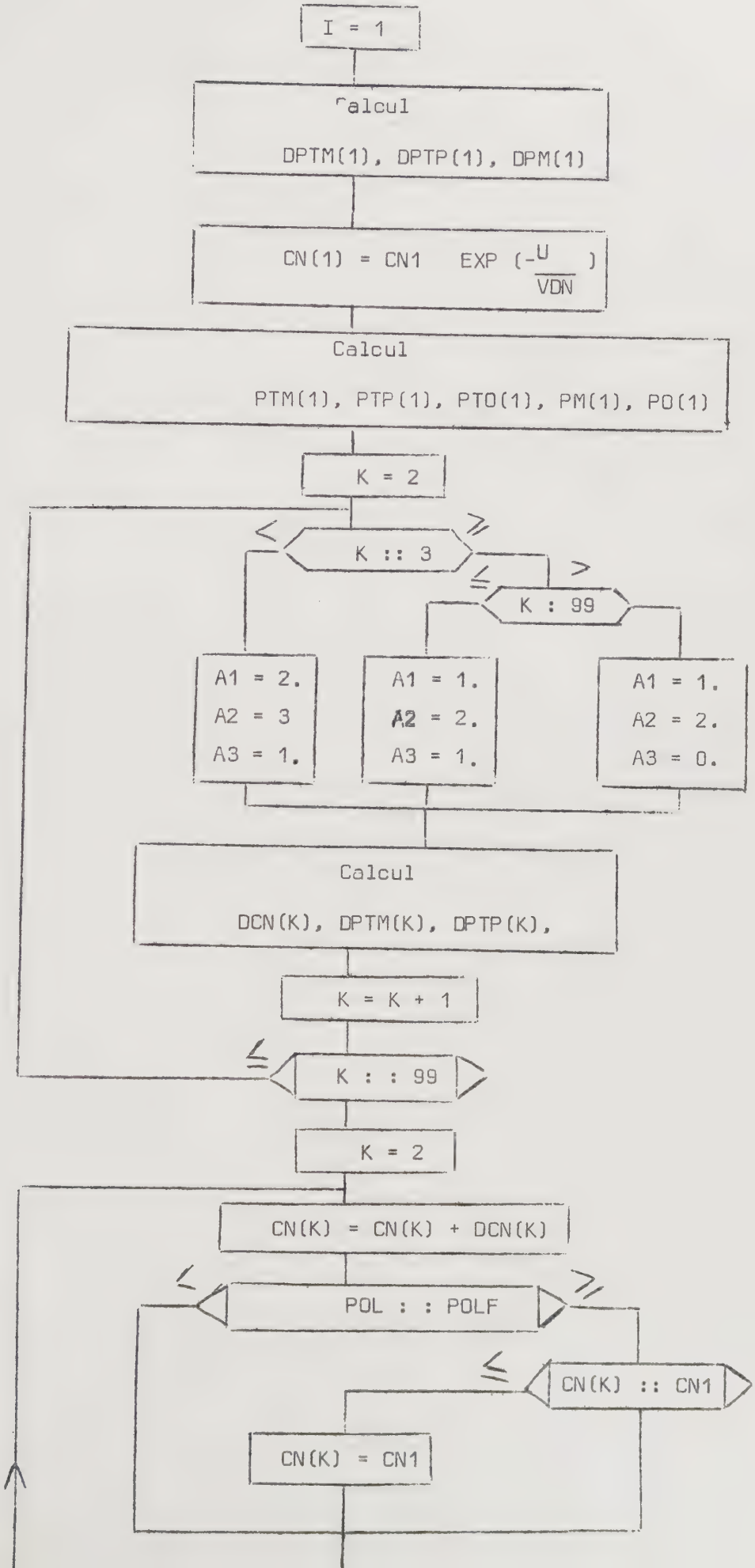
ANNEXE 2

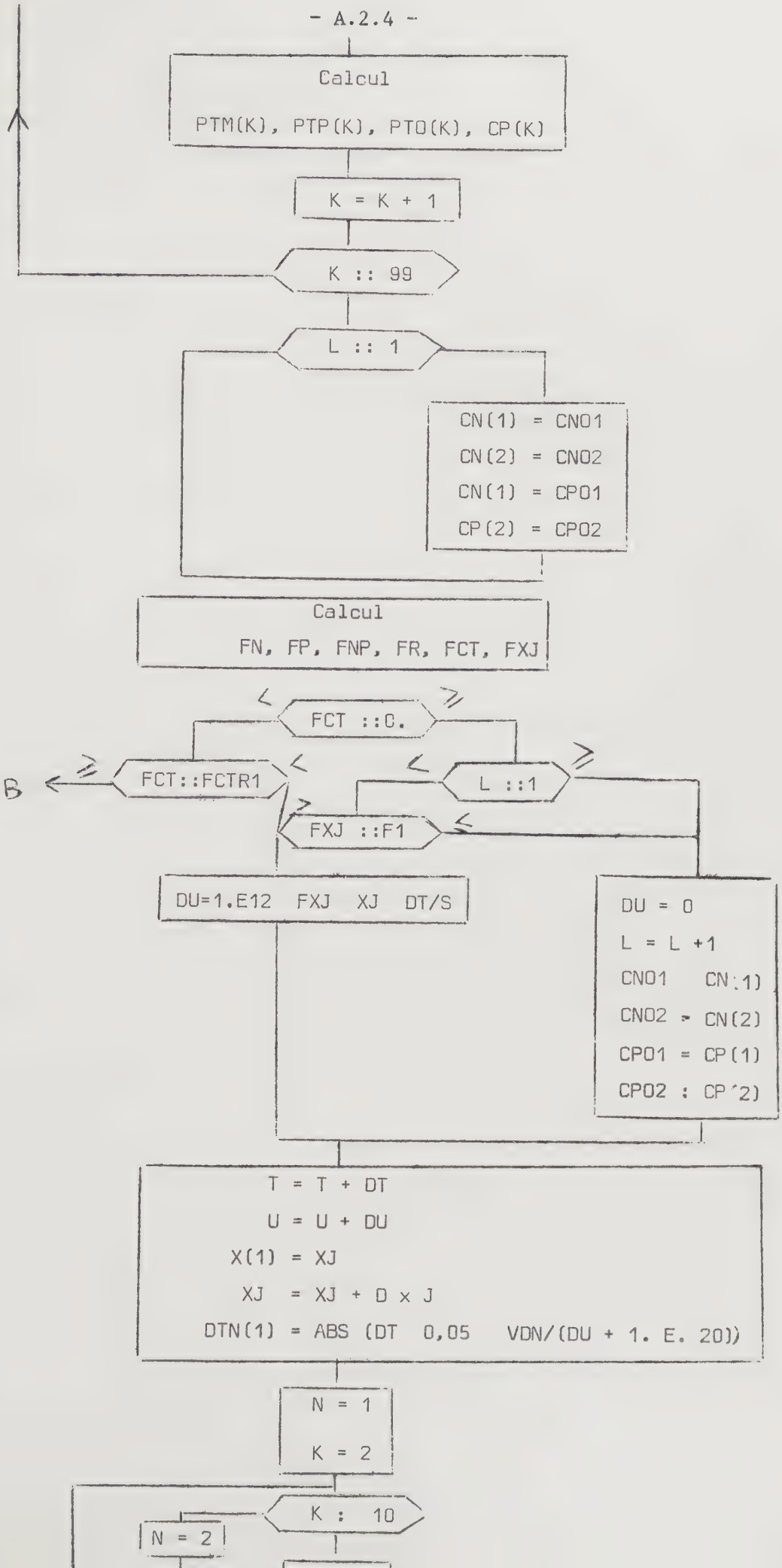
Simulation du comportement de diodes dopées au platine
au cours de la commutation direct-inverse

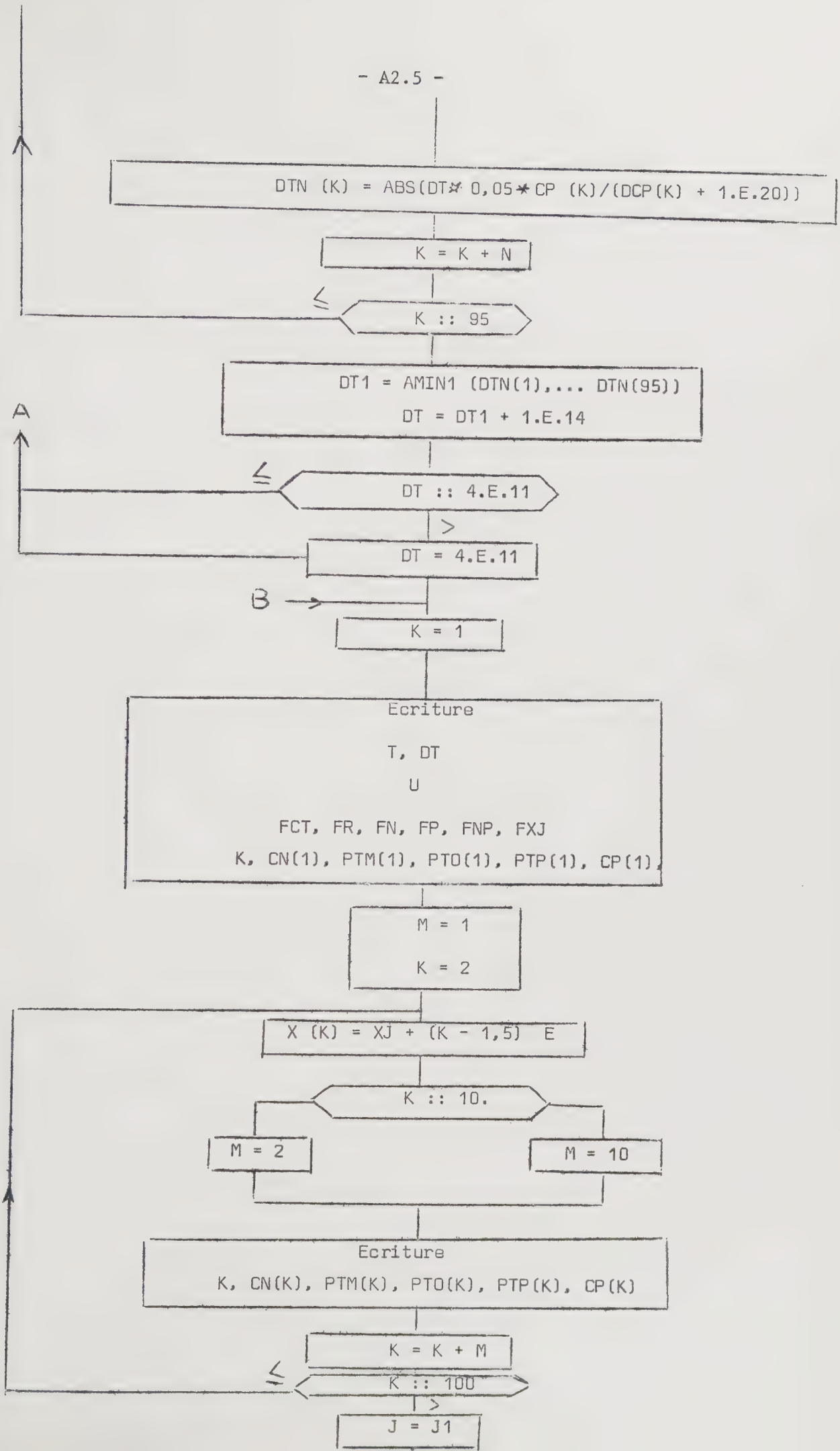
Organigramme

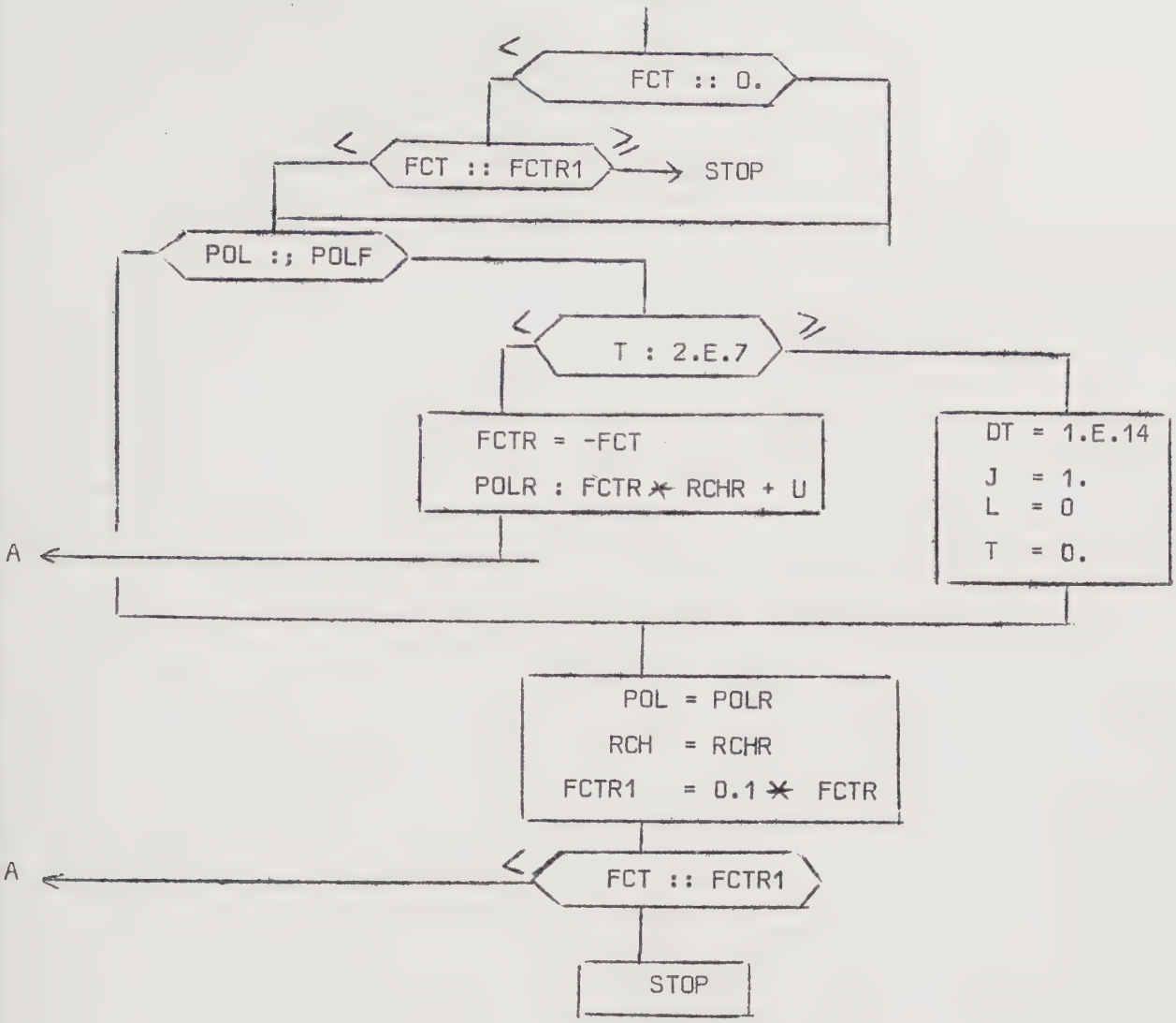


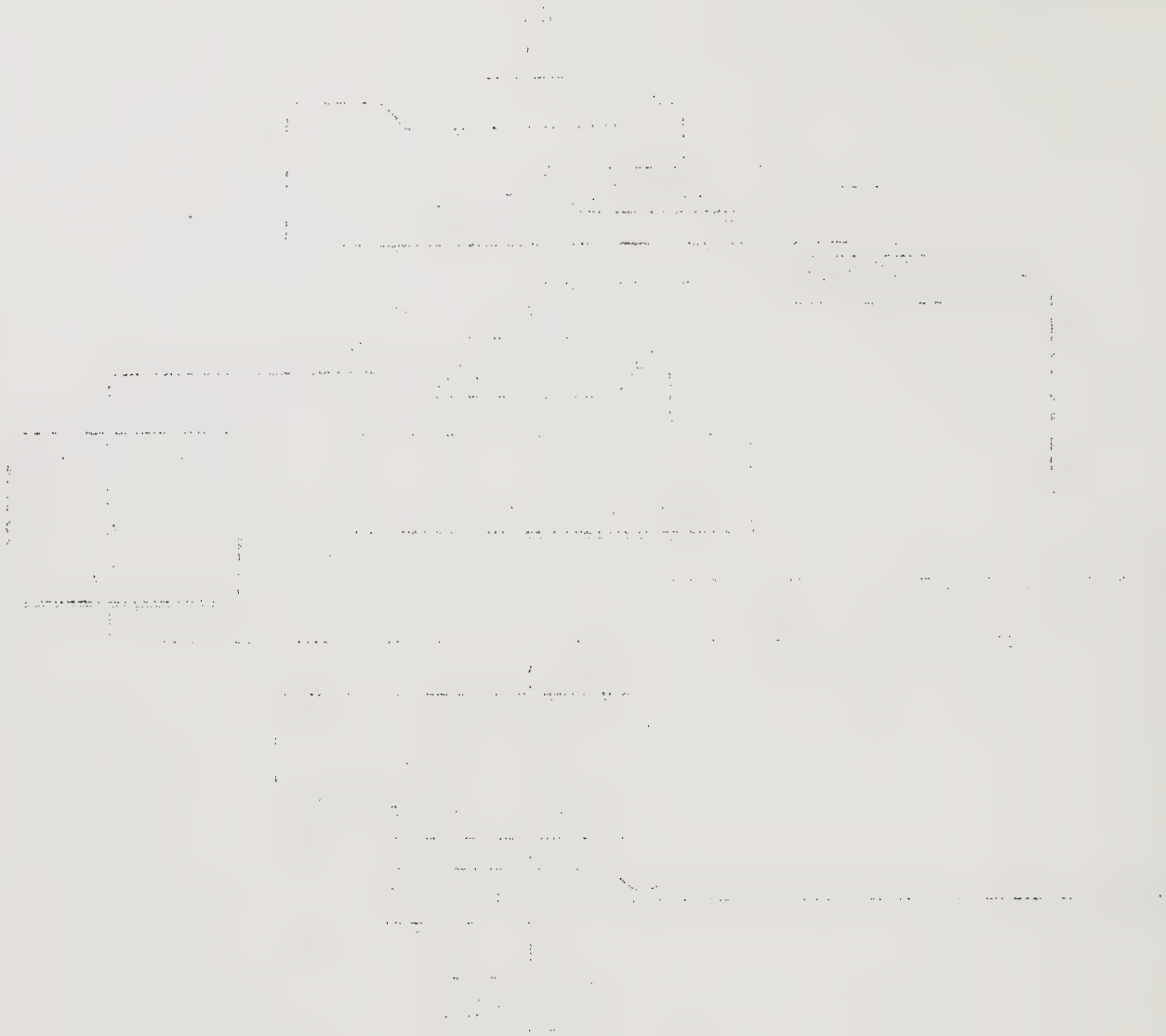

F = 0.
Calcul de
CP1, PTM1, PTP1, PM1, CN1,
DIFF = CP1 + PTP1, - CN1 - PTM1,-PM1 + DD
DIFF :: 0.
F = F + 0,0005
STOP
F : : 1,12
PTO1 = PT - PTP1 - PTM1
Ecriture
CN1, PTM1, PTO1, PTP1, CP1,
POL = POLF
F1 = 0,01 POL/RCH
L = 0
DXJ = 0
K = 1
CN (K) = CN1
PTM (K) = PTM1
PTO (K) = PTO1
PTP (K) = PTP1
CP (K) = CP1
K = K + 1
K :: 100


I = 1
Calcul
DPTM(1), DPTP(1), DPM(1)
CN(1) = CN1 EXP (-U/VDN)
Calcul
PTM(1), PTP(1), PTO(1), PM(1), PO(1)
K = 2
K :: 3
K : 99
A1 = 2.
A2 = 3
A3 = 1.
A1 = 1.
A2 = 2.
A3 = 1.
A1 = 1.
A2 = 2.
A3 = 0.
Calcul
DCN(K), DPTM(K), DPTP(K),
K = K + 1
K : : 99
K = 2
CN(K) = CN(K) + DCN(K)
POL : : POLF
CN(K) :: CN1
CN(K) = CN1


Calcul
PTM(K), PTP(K), PTO(K), CP(K)
K = K + 1
K :: 99
L :: 1
CN(1) = CNO1
CN(2) = CNO2
CN(1) = CPO1
CP(2) = CPO2
Calcul
FN, FP, FNP, FR, FCT, FXJ
FCT ::0.
B
FCT::FCTR1
L ::1
FXJ ::F1
DU=1.E12 FXJ XJ DT/S
DU = 0
L = L +1
CNO1 CN(1)
CNO2 = CN(2)
CPO1 = CP(1)
CPO2 : CP(2)
T = T + DT
U = U + DU
X(1) = XJ
XJ = XJ + D x J
DTN(1) = ABS (DT 0,05 VDN/(DU + 1. E. 20))
N = 1
K = 2
K : 10
N = 2


DTN (K) = ABS(DT* 0,05 * CP (K)/(DCP(K) + 1.E.20))
K = K + N
≤
K :: 95
DT1 = AMIN1 (DTN(1),... DTN(95))
DT = DT1 + 1.E.14
A
≤
DT :: 4.E.11
>
DT = 4.E.11
B
K = 1
Ecriture
T, DT
U
FCT, FR, FN, FP, FNP, FXJ
K, CN(1), PTM(1), PTO(1), PTP(1), CP(1)
M = 1
K = 2
X (K) = XJ + (K - 1,5) E
K :: 10.
M = 2
M = 10
Ecriture
K, CN(K), PTM(K), PTO(K), PTP(K), CP(K)
K = K + M
≤
K :: 100
>
J = J1


FCT :: 0.
FCT :: FCTR1
STOP
POL :; POLF
T : 2.E.7
FCTR = -FCT
POLR : FCTR * RCHR + U
DT = 1.E.14
J = 1.
L = 0
T = 0.
A
POL = POLR
RCH = RCHR
FCTR1 = 0.1 * FCTR
A
FCT :: FCTR1
STOP



Lexique

CN	n_o	concentration d'électron ;
DCN	dn	accroissement de concentration d'électrons
PTM	Pt-	concentration de platine négatif
DPTM	dPt-	accroissement de concentration de platine négatif
PTO	Pt^o	concentration " platine neutre
DPTO	dPt^o	accroissement de concentration de platine neutre
PTP	Pt^+	concentration " platine positif
DPTP	dPt^+	accroissement de concentration de platine positif
CP	p	concentration de trous
DCP	dp	accroissement de concentration de trous
DTN	dt_n	intermédiaire de calcul sur le pas du temps
X	x	distance à partir de la jonction
TK	T	Température absolue
DN	D_n	coefficient de diffusion
DD	N_D	concentration de donneurs
DA	N_A	" d'accepteurs
PT	P_t	" de platine
S	s	aire de la jonction
E	x	
CAN	C_nA	coefficient de capture des électrons sur le niveau A1
CAP	C_1A	" " " trous " " " "
CDN	C_nD	" " " électrons " " " D
CDP	C_pD	" " " trous " " " "
TAU	τ_{ZCE}	
POL	V_o	tension de polarisation
RCH	R_{ch}	résistance de charge
J	J	nombre d'itérations après lequel les résultats sont imprimés
DT	dt	
U	u	tension aux bornes de la diode
XJ	w	épaisseur de ZCE
CN1	n_o	valeur initiale de n
PTM1	Pt^-_o	" " " Pt-
PTO1	Pt_o	" " " Pt^o
PTP1	Pt^+_o	" " " Pt^+
CP1	p_o	" " " p
PM1	P^-_o	" " " P^-
PO1	P^o_o	" " " P^o
VDN	q/kT	

PI	n_i	concentration intrinséque
UB	u_B	built in voltage
CNA1	n_{1A1})	
CPA1	p_1A1)	
CND1	n_1D)	concentrations équivalentes ramenées aux niveaux
CPD1	p_1D)	
F1	i_1	$= \frac{1}{100} \frac{V_o}{R_{ch}}$
L	l	constante entière
DXJ	dw	déplacement de la frontière de ZCE
K	k	indice caractérisant la k^e cellule
POLF	V_{od}	tension de polarisation en direct
FN	i_{dn}	courant de diffusion des électrons
FR	i_r	courant de recombinaison dans la ZCE
FCT	i	courant total
FXJ	i_c	courant de charge (ou de décharge) de la capacité de jonction
DU	du	accroissement sur la tension aux bornes de la diode
N	N	pas d'itération
DT1	dt_1	valeur minimale des $dt_n(k)$
M	M	pas d'itération
FCTR	i_r	courant total en inverse
POLR	V_{or}	polarisation en inverse

```
      DIMENSION CN(100),DCN(100),PTM(100),DPTM(100),PTO(100),DPTO(100),P
     1TP(100),DPTP(100),CP(100),DCP(100),DTN(95),X(100)
      READ (5,10) TK,DN,DP,DD,DA,PT,S,E,CAN,CAP,CDN,CDP,TAU,POLF,RCH,RCH
     1R,J,JC,DT,EA1,ED
   10 FORMAT (F4.1/F4.1/F4.1/E11.5/E11.5/E11.5/E8.2/E8.2/E8.2/E8.2/E8.2/
     1E8.2/E8.2/F7.2/F7.2/F7.2/I4/I4/E11.5/E8.2/E8.2)
      WRITE (6,20) TK,DN,DP,DD,DA,PT,S,E,CAN,CAP,CDN,CDP,TAU,POLF,RCH,RC
     1HR,J,JO,DT,EA1,ED
   20 FORMAT (10X,3(F5.1,3X)//10X,5(E12.5,3X)//10X,2(E9.2,3X)//10X,4(E9.
     112,3X)//10X,E9.2,3X,3(F8.2,3X),2I4//10X,E11.5//10X,2(E9.2,3X)//)
      I=0.
      VDN=8.62E-5*TK
      PI=SQRT(3.2912E38*EXP(-1.12/VDN))
      UB=VDN*ALOG(PI*DD/(PI**2))
      XJ=SQRT(1.25E7*UB*(DD+DA)/(DD*DA))
      CNA1=2.72E19*((TK/300)**1.5)*EXP(-EA1/VDN)
      CPA1=1.21E19*((TK/300)**1.5)*EXP((EA1-1.12)/VDN)
      CND1=2.72E19*((TK/300)**1.5)*EXP((ED-1.12)/VDN)
      CPD1=1.21E19*((TK/300)**1.5)*EXP(-ED/VDN)
      WRITE (6,30) UB,XJ,CNA1,CPA1,CND1,CPD1
   30 FORMAT (///10X,2(E12.5,2X)//10X,4(E12.5,2X)///)
      F=0.
   16 CP1=1.21E19*((TK/300)**1.5)*EXP(-F/VDN)
      PT1=PT/(1+EXP((1.12-EA1-F)/VDN))
      PTP1=PT/(1+EXP((F-ED)/VDN))
      CN1=2.72E19*((TK/300)**1.5)*EXP((F-1.12)/VDN)
      DIFF=CP1*PTP1-CN1*PTM1-DA
      IF(DIFF) 13,13,14
   14 F=F+0.0005
      IF(F-1.12) 16,999,999
   13 PTO1=PT-PTP1-PTM1
      WRITE (6,15) CN1,PTM1,PTO1,PTP1,CP1
   15 FORMAT (/10X,5(E12.5,2X)//)
      POL=POLF
      F1=0.0001*POL/RCH
      L=0
      DXJ=0.
      DO 500 K=1,100,1
      CN(K)=CN1
      PTM(K)=PTM1
      PTO(K)=PTO1
      PTP(K)=PTP1
      CP(K)=CP1
  500 CONTINUE
    2 DO 100 I=1,J,1
      DPTM(1)=CTP(CAN*(CN(1)*PTO(1)-CNA1*PTM(1))-CAP*(CP(1)*PTM(1)-CPA1
     1*PTO(1)))+2.*DXJ*(PTM(2)-PTM(1))/E
      DPTP(1)=CTP(CAN*(CN(1)*PTO(1)-CNA1*PTP(1))-CAP*(CP(1)*PTP(1)-CPA1
     1*PTO(1)))+2.*DXJ*(PTP(2)-PTP(1))/E
      CN(1)=CN1*EXP(U/VDN)
      PTM(1)=PTM(1)+DPTM(1)
      PTP(1)=PTP(1)+DPTP(1)
      PTO(1)=PT-PTP(1)-PTM(1)
      CP(1)=CP1*PTM(1)*DA-PTP(1)
      DO 210 K=2,99,1
      IF(K-3) 60,61,61
   60 A1=2.
      A2=3.
```

```
      A3=1.
      GO TO 62
   61 IF(K-99) 63,64,64
   63 A1=1.
      A2=2.
      A3=1.
      GO TO 62
    4 A1=1.
      A2=2.
      A3=0.
   62 DCN(K)=DT*(-CAN*(CN(K)*PTO(K)-CNA1*PTM(K))-CDN*(CN(K)*PTP(K)-CND1*
     1PTO(K))-CA2N*(CN(K)*PO(K)-CNA2*PM(K))+A3*DN*(CN(K+1)+A1*CN(K-1)-A2
     2*CN(K))/(2.*E)+DXJ*(CN(K+1)-CN(K)+A1*(CN(K)-CN(K-1)))/(2.*E)
      DPTM(K)=DT*(CAM*(CN(K)*PTO(K)-CNA1*PTM(K))-CAP*(CP(K)*PTM(K)-CPA1*
     1PTO(K)))+DXJ*(PTM(K+1)-PTM(K)+A1*(PTM(K)-PTM(K-1)))/(2.*E)
      DPTP(K)=DT*(CDP*(CP(K)*PTO(K)-CPD1*PTP(K))-CDN*(CN(K)*PTP(K)-CND1*
     1PTO(K)))+DXJ*(PTP(K+1)-PTP(K)+A1*(PTP(K)-PTP(K-1)))/(2.*E)
  110 CONTINUE
      DO 200 K=2,99,1
      CN(K)=CN(K)+DCN(K)
      IF(POL-POLF) 212,213,213
  213 IF(CN(K)-CN1) 211,211,212
  211 CN(K)=CN1
  212 PTM(K)=PTM(K)+DPTM(K)
      PTP(K)=PTP(K)+DPTP(K)
      PTO(K)=PT-PTP(K)-PTM(K)
      CP(K)=CN(K)*PTM(K)*DA-PTP(K)+PM(K)
  200 CONTINUE
      IF(L-1) 55,56,56
   56 CN(1)=CNO1
      CN(2)=CNO2
   55 FN=3.*E-2*DN*3.*(CN(1)-CN(2))/E
      FR=3.E-2*PI*(EXP(D/(2.*VDN))-1.)*S*XJ/TAU
      FCT=(POL-U)/RCH
      FXJ=FCT-FN-FR
      IF(FCT) 34,35,36
   34 IF(FCT-FCTR1) 41,36,36
   35 IF(L-1) 51,42,42
   51 IF(FXJ-F1) 42,42,41
   41 DU=1.E12*FXJ*XJ*DT/S
      GO TO 43
   42 DU=0.
      L=L+1
      CNO1=CN(1)
      CNO2=CN(2)
   43 DXJ=-3.E-2*DU/(XJ+DA)
      T=T+DT
      J=J+1
      X(I)=XJ
      XJ=XJ+DXJ
      DTN(I)=ABS(DT*0.05*VDN/(DU+1.E-2))
      N=1
      DO 600 K=2,95,N
      IF(K-10) 46,47,47
   46 N=2
      GO TO 48
   47 N=5
   48 DTN(K)=AMIN1(DTN(1),3.*CN(K)/(DCN(K)+1.E-30))
```

```
600   CONTINUE
      DT1=AMIN1(DTN(1),DTN(2),DTN(4),DTN(6),DTN(8),DTN(10),DTN(15),DTN(?
     10),DTN(25),DTN(30),DTN(35),DTN(40),DTN(50),DTN(55),DTN(60),DTN(65)
     2,DTN(70),DTN(75),DTN(80),DTN(85),DTN(90),DTN(95),DTN(45))
      DT=DT1+1.E-14
      IF(DT-4.E-11) 100,100,101
101   DT=4.E-11
100   CONTINUE
36    K=1
      WRITE (6,50) T,DT,U,FCT,FR,FN,FXJ,K,X(1),CN(1),PTM(1),PTO(1),PTP(1
     1),CP(1)
50    FORMAT (/////6X,2(E12.5,2X)/6X,1(E12.5,2X)/6X,4(E12.5,2X)//2X,I4,6
     1(E12.5,2X))
      M=1
      DO 300 K=2,100,M
      X(K)=XJ+(K-1.5)*L
      IF(K-10) 26,27,27
26    M=2
      GO TO 28
27    M=10
28    WRITE (6,18) K,X(K),CN(K),PTM(K),PTO(K),PTP(K),CP(K)
18    FORMAT (2X,I4,6(E12.5,2X))
300   CONTINUE
      J=J0
      IF(FCT) 37,38,38
37    IF(FCT-FCTR1) 38,999,999
38    IF(POL-POLF) 32,31,31
31    IF(T-2.E-7) 21,24,24
21    FCTR=-FCT
      POLR=FCTR*RCHR+U
      GO TO 2
24    DT=1.E-14
      J=1
      L=0
      T=0.
32    POL=POLR
      FCTR1=0.1*FCTR
      IF(FCT) 40,2,2
40    IF(FCT-FCTR1) 2,999,999
999   STOP
      END
```

Résolution numérique E_F (T)

LISTING

```
5   INPUT T0,A1,A2,D,C0,C1,C2,C3
10   FOR T=T0 TO 500 STEP 25
20   LET V=8.62000E-05*T
30   FOR F=0 TO 1.12 STEP 2.50000E-03
40   LET P=1.21000E+19*((T/300)↑1.5)*EXP(-F/V)
50   LET X1=C1/(1+EXP((1.12-A1-F)/V))
60   LET X2=C2/(1+EXP((A2-F)/V))
70   LET Y=C3/(1+EXP((F-D)/V))
80   LET N=2.72000E+19*EXP((F-1.12)/V)
90   LET Z=P+Y-N-X1-X2-C0
100   IF Z <= 0 THEN 140
130   NEXT F
140   PRINT T,F
150   NEXT T
160   END
```

L E X I Q U E

To	Température minimale en °K
T	Température en °K
A1	Position du 1er niveau accepteur E_{A1}
A2	Position du 2ème niveau accepteur E_{A2}
D	Position du niveau donneur E_D
Co	Concentration de dopants
C1	Concentration du niveau E_{A1}
C2	Concentration du niveau E_{A2}
C3	Concentration du niveau E_D
V	kT/q
F	Niveau de Fermi
P	Concentration de trous
X1	Concentration de centres A1 négatifs
X2	Concentration de centres A2 négatifs
Y	Concentration de centres D positifs
N	Concentration d'électrons
Z	Différence